

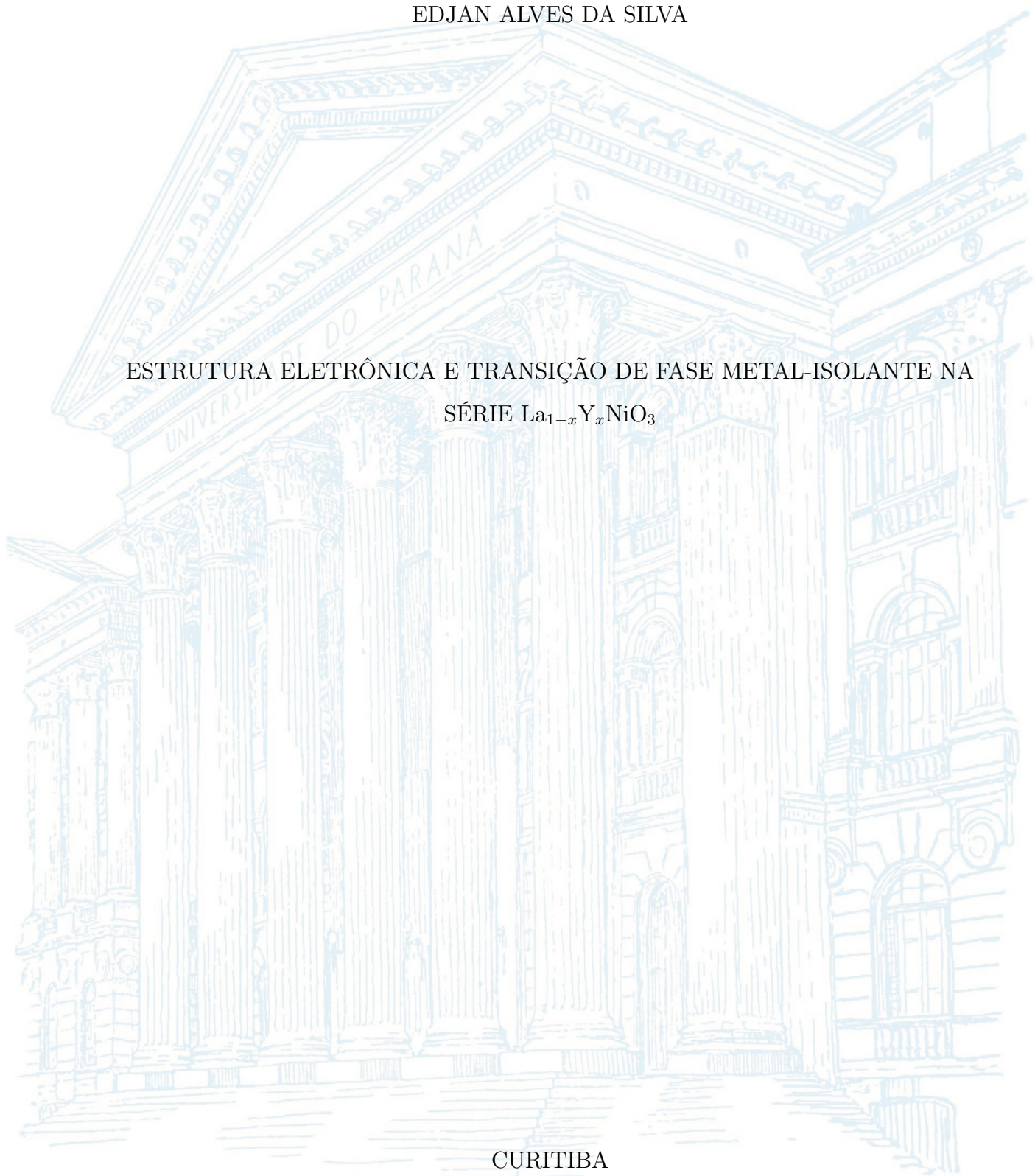
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDJAN ALVES DA SILVA

ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÃO DE FASE METAL-ISOLANTE NA
SÉRIE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$

CURITIBA

2020



EDJAN ALVES DA SILVA

ESTRUTURA ELETRÔNICA E TRANSIÇÃO DE FASE METAL-ISOLANTE NA
SÉRIE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

S586e

Silva, Edjan Alves da

Estrutura eletrônica e transição de fase metal-isolante na série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ [recurso eletrônico]/ Edjan Alves da Silva - Curitiba, 2020.

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Abbate

1. Estrutura eletrônica. 2. Física do estado sólido. I. Abbate, Miguel.
II. Título. III. Universidade Federal do Paraná.

CDD 530.41

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **EDJAN ALVES DA SILVA** intitulada: **"Estrutura Eletrônica e Transição de Fase Metal-Isolante na série $La_{1-x}Y_xNiO_3$ "**, sob orientação do Prof. Dr. MIGUEL ABBATE, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 25 de Novembro de 2020.

Assinatura Eletrônica

26/11/2020 17:31:22.0

MIGUEL ABBATE

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

27/11/2020 17:55:10.0

ABNER DE SIERVO

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS)

Assinatura Eletrônica

07/12/2020 17:12:12.0

ISMAEL LEANDRO GRAFF

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

07/12/2020 08:44:44.0

JOÃO CARDOSO DE LIMA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA)

À minha mãe Rosália Alves da Silva e ao
meu saudoso pai Edmilson Camelo da Silva (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

À DEUS pela oportunidade de viver um tempo de crescimento como pesquisador e ser humano.

A toda a minha família pelo o apoio e dedicação, em especial à minha Mãe Rosália Alves da Silva e ao meu pai Edmilson Camelo da Silva (*in memoriam*) pelos ensinamentos valiosos que me norteiam na vida.

Minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Miguel Abbate, pelo convívio científico e orientação que contribuíram para minha formação como pesquisador.

Aos colegas de grupo, Samuel Domenech e Henrique Martins pelas trocas de ideias e contribuições. Aos amigos de Sala de estudos, Alfredo Enrique M. Medri, Samuel Domenech e Carlos Fábio O. Mendes nos *coffee moments* e discussões sobre assuntos gerais.

A todos os meus amigos do curso de graduação (CEST/UEA-2011) que compartilharam dos inúmeros desafios enfrentados, sempre com o espírito colaborativo.

Aos professores internos, Dr. Guilherme Jean P. de Abreu, Dr. José Varalda, Dr. Celso de A. Duarte, Dr. Milton M. Fujimoto, Dr. Ismael L. Graff e externos, Dr. João Cardoso (UFSC) e Dr. Abner de Siervo (UNICAMP), por comporem as bancas nas três etapas de avaliação desta tese. As correções e sugestões foram bastante apreciáveis.

Ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Paraná por oferecer um ambiente de enriquecimento científico.

Ao secretário Leandro Florentino por toda a colaboração e amizade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro durante o período de doutorado.

"Every great and deep difficulty bears in itself
its own solution. It forces us to change our thinking in order to find it."

Niels Bohr

RESUMO

As propriedades físicas de muitos materiais são apreciadas através da investigação da sua estrutura eletrônica. O conhecimento dessas propriedades torna possível a diversificação do potencial de aplicação destes materiais. O presente trabalho traz um estudo das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, abordando a transição de fase metal-isolante por meio do cálculo da estrutura de banda e modelo de *cluster* nas composições LaNiO_3 , YNiO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$). O composto LaNiO_3 é metálico paramagnético com estrutura romboédrica $\bar{R}3c$. Por outro lado, o composto YNiO_3 é isolante antiferromagnético com estrutura monoclinica $P2_1/n$. Os compostos de LaNiO_3 e YNiO_3 exibem propriedades físicas intrigantes, tendo em comum a influência da forte correlação eletrônica. A estrutura eletrônica foi calculada usando o programa *WIEN2k*, o potencial de troca e correlação foi determinado com o uso da aproximação do gradiente generalizado (GGA- *generalized gradient approximation*). O método de configuração de interação de muitos corpos (CI) é usado para explicar o modelo de *cluster*. Para o composto LaNiO_3 apresentamos os resultados para a densidade de estados (DOS), o peso espectral e a função dielétrica ϵ_2 . Os cálculos são comparados à fotoemissão anterior (PES), absorção de raios-X O 1s (XAS), bem como espectros de absorção óptica. Os resultados da estrutura de banda e do modelo de cluster estão em bom acordo com os dados experimentais. Para o composto YNiO_3 apresentamos os resultados na sistemática GGA+ U para a densidade de estados (DOS), condutividade óptica, *gap* de energia, ordenamentos magnético e de carga. Neste último adicionamos o modelo de cluster. Os resultados mostram uma DOS antissimétrica, típica de um isolante antiferromagnético. Os momentos magnéticos apresentam valores $\mu_B=1,3$ (Ni1) e $\mu_B=0,5$ (Ni2) na GGA+ U e no modelo de cluster $\mu_B=1,3$ (Ni1) e $\mu_B=0,67$ (Ni2). O valor do *gap* de energia foi estimado em 0,247 eV. A combinação destas duas sistemáticas garantem uma boa concordância com resultados teóricos e experimentais. Finalmente, para a série niquelada $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ exibimos os resultados no método GGA+ U para a DOS, *gap* de energia, ordenamentos magnético e de carga, e condutividade óptica. Os resultados esclarecem que a partir da composição $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$ temos um estado isolante. A transição de

fase metal-isolante é obtida a partir de $x = 0,25$. Os valores estimados dos momentos magnéticos compreendem $\mu_B = 1,1; 1,12; 1,14; 1,3$ para Ni1 e $\mu_B = 0,03; 0,04; 0,04; 0,3$ para Ni2, reforçando assim o ordenamento magnético e de carga. Os valores dos *gaps* de energias foram estimados em 0,262, 0,213 e 0,280 eV para as estequiometrias $x = 0,25; 0,5; 0,75$ respectivamente. A combinação destes último conjuntos de resultados mostram boa concordância com resultados prévios. O bom acordo indica que a GGA e o modelo de cluster são capazes de descrever as propriedades físicas dos sistemas estudados.

Palavras-chave: LaNiO_3 . YNiO_3 . $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Estrutura de banda. Fotoemissão. Absorção de raios-X. Modelo de cluster. Absorção óptica

ABSTRACT

The physical properties of many materials are evaluated investigating their electronic structure. The knowledge of these properties makes it possible to diversify the application potential of these materials. The present work brings a study of the electronic, optical and magnetic properties, exploring the metal-insulator phase transition calculating the band structure and cluster model in the compositions LaNiO_3 , YNiO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x=0$; 0.25; 0.5; 0.75 e 1.0). The LaNiO_3 compound is a paramagnetic metal with a rhombohedral structure $R\bar{3}c$. On the other hand, the compound YNiO_3 is an antiferromagnetic insulator with a monoclinic structure $P2_1/n$. The compounds of LaNiO_3 and YNiO_3 exhibit intriguing physical properties, having in common the influence of strong electronic correlation. The electronic structure was calculated using the program WIEN2k, the potential exchange and correlation were determined using the generalized gradient approximation (GGA). The cluster model was solved using the configuration interactions (CI) many-body method. For the LaNiO_3 compound, we present the results for the state density (DOS), the spectral weight, and the dielectric function ε_2 . The calculations are compared to the previous photoemission (PES), X-ray absorption O 1s (XAS), as well as optical absorption spectra. The results of the band structure and the cluster model are in good agreement with the experimental data. For the YNiO_3 compound, we present the results in the GGA+ U systematic for (DOS), optical conductivity, energy gap, magnetic, and charge ordering. In the latter, we added the cluster model. The results show antisymmetric DOS, typical of an antiferromagnetic insulator. Magnetic moments have values $\mu_B=1.3$ (Ni1) and $\mu_B=0.5$ (Ni2) at GGA+ U and in the cluster model $\mu_B=1.3$ (Ni1) and $\mu_B=0.67$ (Ni2). The value of the energy gap was estimated at 0.247 eV. The combination of these two systems assure a good agreement with theoretical and experimental results. Finally, for the nickelate series $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ we exhibit the results in the GGA+ U method for a DOS, energy gap, magnetic and charge ordering, and optical conductivity. The results clarify that from the composition $\text{La}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{NiO}_3$ we have an insulator state. The metal-insulator phase transition is obtained from $x=0.25$. The estimated values of the magnetic moments correspond $\mu_B = 1.1; 1.12; 1.14; 1.3$ for Ni1

and $\mu_B = 0.03; 0.04; 0.04; 0.3$ for Ni2, reinforcing the magnetic and charge ordering. The values of energy gaps were estimated at 0.262, 0.213 e 280 eV for stoichiometries $x = 0.25; 0.5; 0.75$ respectively. The combination of these last sets of results shows good agreement with previous results. The good agreement indicates that a GGA and the cluster model can describe the physical properties of the systems studied.

Keywords: LaNiO₃. YNiO₃. La_{1-x}Y_xNiO₃. Band structure. Fotoemission. Absorption of X-rays. Cluster model. Optical Absorption.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1: Esquema de uma estrutura ideal de perovskita. Perovskitas tem em geral uma fórmula ABO_3 , onde A , B e O são representados com esferas verde, azul e vermelho respectivamente. 20
- Figura 2.2: Descrição de um arranjo octaédrico, composto de seis cargas negativas em volta de um íon metálico resultando na divisão dos cinco orbitais d em dois grupos de energias distintas. (a) Por repulsões eletrostáticas, a energia dos cinco orbitais d aumentam, porém ainda degenerados. Está divisão sucede dois grupos de orbitais: orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (aumentam em energia) e os orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (diminuem de energia). (b) À cima estão os orbitais e_g , os quais apontam diretamente para os seis ligantes carregados negativamente, e abaixo estão os orbitais t_{2g} apontando entre os ligantes. 23
- Figura 2.3: Diagrama de fases dos niquelados $RNiO_3$ mostrando uma síntese da evolução estrutural, indicando a temperatura de transição metal-isolante e temperatura Néel (T_N) em função do fator de tolerância (t) e ângulo θ $\langle Ni-O-Ni \rangle$. A desproporção das ligações $Ni-O$ é indicada por (BD-*Bond Disproportionated*). Os sistemas cristalinos romboédrico, ortorrômbico e monoclinico são acompanhados dos seus respectivos grupos espaciais $R\bar{3}c$, $Pbnm$ e $P2_1/n$. As estruturas cristalinas nas faixas de altas (ortorrômbica) e baixas temperaturas (monoclínicas) são ilustradas em cada região da figura. Os valores de t são resultados de medições experimentais das distâncias $R-O$ e $Ni-O$ 25

Figura 2.4: (a) A abertura de <i>gap</i> entre os orbitais Ni-3 <i>d</i> e O-2 <i>p</i> em função da diminuição do ângulo Ni-O-Ni. (b) A sobreposição dos orbitais Ni-3 <i>d</i> e O-2 <i>p</i> em função da aumento do ângulo Ni-O-Ni.	26
Figura 2.5: Estrutura de uma perovskita niquelada com octaedros alternados distinguidos por (Ni1), comprimidos (vermelho) e alongados (azul) na fase distorcida.	27
Figura 2.6: A célula unitária dos niquelados de terras raras $R\text{NiO}_3$: (a) célula unitária cúbica perovskita perfeita, (b) célula distorcida romboédrica e (c) célula distorção ortorrômbica. Os íons de oxigênio se localizam nos vértices dos octaedros.	28
Figura 2.7: Esquema da estrutura de bandas. Em zero absoluto, a Densidade de estados (<i>Dos-Density of States</i>) dos (a) metais (sem <i>gap</i> de energia), (b) semicondutores (<i>gap</i> estreito de energia) e (c) isolantes (grande <i>gap</i> de energia).	30
Figura 2.8: Diagrama esquemático da energia de bandas (a) Metal de band <i>d</i> com $U = 0$ (b) Regime <i>Mott-Hubbard</i> com $U < \Delta$ (c) Transferência de carga com $U > \Delta$	32
Figura 2.9: Diagrama de fases do $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$. A linha sólida sólida marca a transição de metal-isolante. As medições de resistividade estão na região de temperatura indicada por barras verticais.	34
Figura 2.10: Perovskita distorcida ortorrômbicamente (tipo GdFeO_3) com octaedros semi-retos alternando ao longo da estrutura de rede.	35
Figura 2.11: Os ângulos de ligação metal-oxigênio-metal em uma perovskita distorcida (tipo GdFeO_3) em função do fator de tolerância.	35
Figura 3.1: Representação esquemática da estrutura cristalina de LaNiO_3 $R\bar{3}c$	39
Figura 3.2: Representação esquemática da estrutura cristalina de YNiO_3 com octaedro curto (laranja) e longo (verde escuro) NiO_6	41

Figura 3.3: Medidas de (a) resistividade (ρ) do LaNiO_3 abaixo de 300 K. Para $T > 150$ K (ρ) varia linearmente com T . (b) susceptibilidade magnética do LaNiO_3 como função de T . (c) resistividade do YNiO_3 com crescimento abaixo de TMI, onde cada curva ρ responde a uma pressão: 2 GPa (vermelho), 3 GPa (azul), 4 GPa (vermelho)...10 GPa (preto). (d) $\chi(T)$ vs. T para YNiO_3	45
Figura 3.4: A dependência da resistividade com a temperatura em $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. .	46
Figura 4.1: Representação genérica da parte imaginária da função dielétrica e também da condutividade óptica para metais e isolantes. Os metais são caracterizados pelo o pico de Drude, enquanto que os isolantes tem gap de energia. <i>inset</i> : Ilustração de transições eletrônicas.	49
Figura 4.2: Diagrama esquemático representando a fotoemissão na superfície do metal. O diagrama mostra a correlação entre a densidade dos estados de elétrons completamente preenchidos em um corpo sólido e o espectro de fotoemissão.	51
Figura 4.3: Representação esquemática do espectro de absorção. O espectro experimental é uma convolução dos níveis do caroço em forma de delta com a densidade desocupada de estados. O processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis $1s$ ou $2p$ através da absorção de raios X.	53
Figura 5.1: A integração da densidade de energia calculada em valores assumidos pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ resultando nos termos de energia local. .	59
Figura 5.2: Divisão esquemática da célula unitária contendo dois tipos de átomos A e B, nas esferas de <i>Muffin-Tin</i> (I) e uma região intersticial (II). . . .	65
Figura 5.3: Fluxograma do Pacote computacional <i>WIEN2k</i>	68
Figura 5.4: Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d do metal de transição (esfera vermelha) e $2p$ do octaedro de oxigênios (esfera azul), onde as cores representam o caráter de cada orbital. Apenas os orbitais com simetria E_g e T_{2g} resultam da interação $Md-O 2p$	71
Figura 6.1: Variação calculada da otimização de energia total <i>versus</i> volume para o LaNiO_3	77

Figura 6.2: Comparação da densidade calculada dos estados DOS (painel superior) e do peso espectral (painel inferior) de LaNiO_3 separados nas principais contribuições atômicas.	79
Figura 6.3: Espectro de fotoemissão de raios-X de banda de valência experimental do LaNiO_3 (painel superior) em comparado aos cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). O espectro experimental foi extraído de Horiba <i>et al.</i> , e foi obtido com uma energia de fóton de $h\nu = 800$ eV. A estrutura de banda e os cálculos do modelo de cluster são separados nas contribuições Ni $3d$ e O $2p$	81
Figura 6.4: Espectro experimental de absorção de raios-X de O $1s$ de LaNiO_3 (painel superior) comparado com os cálculos da estrutura de banda (painel central) e modelo de cluster (painel inferior). Os dados experimentais foram retirados de Abbate <i>et al.</i> . Os resultados calculados foram montados em um <i>background</i> integral.	83
Figura 6.5: Parte imaginária experimental da função dielétrica ϵ_2 de LaNiO_3 (painel superior) comparado com os cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). Os dados experimentais foram adaptados de Arima e Tokura. Os resultados do modelo de cluster são separados em transições para os estados finais Ni $3d$ e La $5d$	84
Figura 7.1: Variação calculada da otimização de energia total <i>versus</i> volume para o YNiO_3	87
Figura 7.2: Densidades de estados (DOS) da perovskita YNiO_3 com as principais contribuições atômicas separadas em dois sítios cristalográficos diferentes de Ni: Ni1 (painel superior) e Ni2 (painel inferior). A linha tracejada (nível de Fermi) separa os estados ocupados (região de energia negativa): de <i>spin up</i> majoritários e estados desocupados (região de energia positiva): de <i>spin down</i> minoritários.	89
Figura 7.3: Ordenamento magnético da fase isolante da perovskita de YNiO_3 à temperatura ambiente obtido experimentalmente 7.3 (a) e ordenamento magnético calculado ilustrado 7.3 (b).	91

Figura 7.4: Condutividade óptica experimental extraída de Arima e Tokura com- parada ao cálculo de estrutura de banda de YNiO_3	92
Figura 8.1: Estrutura cristalina da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ nas composições: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$ e YNiO_3	96
Figura 8.2: Densidades de estados (DOS) das composições perovskita com as prin- cipais contribuições atômicas separadas em: painel 1 (LaNiO_3), painel 2 ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), painel 3 ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), painel 4 ($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e painel 5 (YNiO_3). A linha vertical sólida (nível de Fermi) separa os bandas ocupadas (região de energia negativa): de <i>spin up</i> majoritá- rios e bandas desocupadas (região de energia positiva): de <i>spin down</i> minoritários.	99
Figura 8.3: Condutividade óptica calculada da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$: painel 1 (LaNiO_3), painel 2 ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), painel 3 ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), painel 4 ($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e painel 5 (YNiO_3).	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Posições atômicas relativas dos diferentes átomos inequivalentes na célula LaNiO_3 , referentes aos eixos romboédricos.	39
Tabela 3.2: Posições atômicas relativas dos diferentes átomos inequivalentes na célula YNiO_3 , referentes aos eixos monoclinicos.	42
Tabela 5.1: Principais parâmetros em um cluster octaédrico MTO_6	73
Tabela 5.2: Os principais valores usados nos cálculos do modelo de cluster NiO_6 and LaO_{12} do LaNiO_3 : a repulsão de Coulomb U $d-d$, a energia transferência de carga $p-d$ Δ , a integral de transferência $p-d$ T_σ , a divisão do campo cristalino $10Dq$, e a integral de transferência $p-p$ T_{pp}	74
Tabela 6.1: Posições atômicas e parâmetros de rede estruturais relaxados dos diferentes átomos da célula unitária de LaNiO_3 (grupo espacial $R\bar{3}c$). Na relaxação foi utilizado resultados experimentais da Tabela 3.1.	78
Tabela 7.1: Posições atômicas e parâmetros de rede estruturais relaxados dos diferentes átomos da célula unitária de YNiO_3 (grupo espacial $P2_1/n$). Na relaxação foi utilizado resultados experimentais da Tabela 3.2.	88
Tabela 7.2: Resultados dos cálculos de momentos magnéticos e <i>gap</i> de energia do YNiO_3 usando a aproximação $\text{GGA}+U$ ($U=1,5$ eV) em comparação à estimativas experimentais e teóricas.	91
Tabela 8.1: Valores do ângulo (Ni–O–Ni) e fator de tolerância (t) nas estruturas cristalinas: LaNiO_3 ($x = 0$), $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$ ($x = 0, 25$), $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$ ($x = 0, 5$), $\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$ ($x = 0, 75$) e YNiO_3 ($x = 1, 0$).	95

Tabela 8.2: Parâmetros estruturais utilizados para o cálculo de estrutura de bandas

$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$: grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas. 97

Tabela 8.3: Cálculos de momentos magnéticos e *gap* de energia da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$

usando a aproximação GGA+ U ($U=1,5$ eV). Nas quantidades $x=0$

(LaNiO_3), $x=0,25$ ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), $x=0,5$ ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), $x=0,75$

($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e $x=1,0$ (YNiO_3). 100

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Motivação	15
1.2	Objetivos e âmbito da tese	17
2	PROPRIEDADES FÍSICAS	18
2.1	Perovskitas	19
2.1.1	Estrutura Cristalina	19
2.1.2	Teoria do Campo Cristalino	21
2.2	Perovskitas Niqueladas $R\text{NiO}_3$	24
2.2.1	Estrutura Cristalina e Diagrama de fases dos $R\text{NiO}_3$	24
2.2.2	Transição de Fase Metal-Isolante	28
3	SISTEMAS ESTUDADOS	37
3.1	Niquelato de lantânio (LaNiO_3)	38
3.2	Niquelato de ítrio (YNiO_3)	40
3.3	$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$	43
4	FUNDAMENTOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS	47
4.1	Função Dielétrica	48
4.2	Espectroscopia de Fotoemissão	50
4.3	Espectroscopia de Absorção	52
5	MÉTODOS TEÓRICOS E APROXIMAÇÕES	54
5.1	Teoria do Funcional da Densidade	55
5.2	Aproximação do Gradiente Ganeralizado (GGA)	58

5.3	O Método (L)APW	63
5.4	Pacote Computacional <i>WIEN2k</i>	66
5.5	Otimização da Estrutura Cristalina	70
5.6	Modelo de Cluster	70
5.7	Detalhes Computacionais	73
6	RESULTADOS I: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO LaNiO_3	76
6.1	Parâmetros estruturais	77
6.2	Estrutura de bandas <i>vs</i> Modelo de cluster	78
6.3	Fotoemissão de banda de valência	80
6.4	Absorção de raios-X O $1s$	82
6.5	Absorção óptica	83
6.6	Sumário e Conclusões	85
7	RESULTADOS II: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, MAGNÉTICAS E ÓPTICAS DO YNiO_3	86
7.1	Parâmetros estruturais	87
7.2	Densidade de estados	88
7.3	Condutividade óptica	92
7.4	Sumário e Conclusões	93
8	RESULTADOS III: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, MAGNÉTICAS E ÓPTICAS DA SÉRIE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$	94
8.1	Parâmetros estruturais	95
8.2	Densidades de estados	98
8.3	Condutividade óptica	101
8.4	Sumário e Conclusões	102
9	CONCLUSÕES GERAIS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
	A PRODUÇÕES	119

INTRODUÇÃO

Conteúdo

1.1	Motivação	15
1.2	Objetivos e âmbito da tese	17

1.1 Motivação

Com uma variedade de propriedades eletrônicas interessantes, os óxidos de metais de transição são uma classe de materiais que exibem forte interação elétron-elétron. Usualmente, essa categoria de compostos é classificada como sistemas fortemente correlacionados, por conter metais de transição, lantanídeos ou actinídeos, onde os estados $3d$ ou $4d$ (metais de transição), $4f$ (lantanídeos), e $5f$ (actinídeos), são localizados com forte correlação. Numa estrutura perovskita de composição geral ABO_3 , propriedades físicas como transições de fase metal-isolante (aplicações na biomedicina: microssensores que podem ser usados para medir a concentração de biomoléculas), supercondutividade [1] (ressonância magnética nuclear, magnetoencefalografia), magnetorresistência colossal [2, 3] (explorada em sensores, armazenamento de dados) promove ainda mais relevância tecnológica a esta classe de materiais.

Nesta tese, focamos no estudo da subclasse destes óxidos, perovskitas níqueladas, onde R é um elemento terra rara ($R=La, Pr, Nd, Sm, Eu \dots Lu$). Estes compostos tiveram sua

primeira síntese em 1971 por Demazeau *et al.*[4]. Desde lá, tem se tornado um grande desafio estudar a estrutura eletrônica destes compostos, visto que, em grande maioria eles têm níveis *d* parcialmente preenchidos, por exemplo, no estado fundamental isolante.

Uma das questões recorrentes é a conexão da transição de fase metal-isolante com a distorção estrutural, a desproporção de carga e ordenamento magnético. Alonso *et al.*[5], através de medições experimentais reportaram a distorção alternada da rede do YNiO_3 . Os octaedros NiO_6 se distribuem com dois sítios distintos de Ni em diferentes comprimentos médios de ligação de Ni-O, ou seja, 1,994 Å para Ni1 e 1,923 Å para Ni2, definindo assim, um octaedro expandido e outro contraído. Na literatura, esta assimetria nas ligações Ni-O é atribuída a uma desproporção de carga, assim como também, na magnitude do momento magnético. Algo curioso é também relatado com respeito ao LaNiO_3 , permanecendo metálico até a temperatura mais baixa sem a distorção de rede observada na fase isolante. Desvendar os mistérios das fases isolantes assim como magnéticas destes compostos, tende a ser desafiante do ponto vista de estudos teóricos.

Métodos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT) implementando Aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation*, LDA), Aproximação da Densidade Local (do inglês, *Local-density approximations*, LSDA) ou Aproximação do Gradiente Generalizado (do inglês, *Generalized Gradient Approximation*, GGA) surgem como abordagens promissoras na descrição de propriedades do estado fundamental dos niquelados relacionadas com a energia total. Muitos autores questionam o uso destas aproximações por superestimar, por exemplo, valor de *gap* de energia. Justificando o fato destes compostos serem fortemente correlacionados, muitos trabalhos na literatura enfatizam o uso de métodos mais avançados como DFT+Teoria de Campo Médio Dinâmico (do inglês, *Dynamical Mean Field Theory*, DMFT) e modelos hamiltonianos [6, 7, 8, 9]. Em geral, cálculos puros de DFT preveem um estado fundamental metálico e não magnético na maioria dos membros da família [10]. No caso da descrição do estado fundamental isolante é explorado a extensão DFT combinada à correção de *Hubbard* (*U*)[11]. Na metodologia DFT+*U*, recentemente Varignon *et al.* [12] mostraram a estabilidade do estado fundamental antiferromagnético colinear com *U*=2 eV para uma boa parte dos compostos niquelados na fase isolante. No entanto, muitas lacunas ainda permanecem quanto as previsões teóricas quantitativas e qualitativas, incluindo *gap* de energia, momentos magnéticos e propriedades ópticas.

Durante este doutorado estudamos a estrutura eletrônica de duas perovskitas niqueladas, LaNiO_3 e YNiO_3 , assim como também, a série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. A aproximação (GGA)[13] e modelo de cluster[14] foram selecionadas oportunamente para o estudo destes três sistemas. Este trabalho se insere no contexto geral de alternativas de cálculos computacionais que venham a agregar informações sobre a estrutura eletrônica destes materiais.

1.2 Objetivos e âmbito da tese

O principal objetivo desta tese é estudar, por meio do cálculo de estrutura de bandas e modelo de cluster, as propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas, explorando transição de fase metal-isolante nos compostos niquelados à temperatura ambiente. Esta tarefa é alcançada empregando uma abordagem que abrange a DFT na aproximação GGA (+ U) e modelo de cluster. Espera-se uma comparação qualitativa e quantitativa com resultados experimentais e teóricos. Esta tese está organizada da seguinte forma: No capítulo 2, apresentaremos os aspectos gerais das perovskitas e conceitos teóricos básicos relevantes para a transição de fase metal-isolante e o estado atual dos esforços experimentais e teóricos nos compostos niquelados. O capítulo 3 será dedicado à discussão das propriedades físicas dos sistemas LaNiO_3 , YNiO_3 e $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. O capítulo 4 faz-se uma breve descrição dos princípios das propriedades ópticas para o entendimento dos resultados apresentados. O capítulo 5 trás a descrição dos métodos teóricos e das aproximações, destacando os detalhes computacionais. No capítulo 6 apresenta-se os resultados de cálculo de estrutura de banda e modelo de cluster para o niquelato de lantânio (LaNiO_3). No capítulo 7 apresentaremos para mostrar os resultados de estrutura de bandas e modelo de cluster niquelato de ítrio (YNiO_3). Descreveremos no capítulo 8 os resultados de cálculo de estrutura de bandas para a série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Finalmente, no capítulo 9 fazemos as conclusões finais da tese.

Capítulo 2

PROPRIEDADES FÍSICAS

Conteúdo

2.1	Perovskitas	19
2.1.1	Estrutura Cristalina	19
2.1.2	Teoria do Campo Cristalino	21
2.2	Perovskitas Niqueladas $RNiO_3$	24
2.2.1	Estrutura Cristalina e Diagrama de fases dos $RNiO_3$	24
2.2.2	Transição de Fase Metal-Isolante	28

Neste capítulo, apresentaremos inicialmente aspectos gerais relacionados a perovskitas. Em seguida, enfatizaremos propriedades físicas das perovskitas niqueladas, introduzindo a descrição dos mecanismos de transição de fase metal-isolante.

2.1 Perovskitas

2.1.1 Estrutura Cristalina

Um grande número de óxidos do tipo perovskita vêm sendo objeto de vários estudos devido à exibição de diferentes propriedades físicas, que incluem a supercondutividade[1], magnetorresistência colossal [3], transição de fase metal-isolante[15], ferroeletricidade [16], entre outras. Por outro lado, estas propriedades colaboram para um grande interesse tecnológico destes materiais, estendido em aplicações como: memórias de acesso aleatório [17, 18], termoelétricos [19, 20], sensores [21, 22] e etc.... Os arranjos atômicos nesta estrutura foram encontrados pela primeira vez para a perovskita mineral titanato de cálcio (CaTiO_3), descoberta nos montes Urais da Rússia por Gustav Rose e nomeada em homenagem ao mineralogista russo Lev Alexeievich Perovski (1792–1856)[23]. As distorções locais na estrutura cristalina e, ou heterogeneidades na composição destes óxidos, são reportados na literatura como fatores responsáveis pela diversidade de propriedades manifestadas.

Entre as perovskitas, uma subclasse muito popular é a que possui composição química ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos (sendo o cátion A maior que o cátion B) e X um ânion da família dos halogênios (por exemplo, flúor, bromo) ou mais comumente um calcogênio (oxigênio). Tipicamente, perovskitas baseadas em oxigênio são descritas como uma estrutura ideal na forma cúbica com grupo espacial $Pm\bar{3}m$ de simetria O_h . Com uma fórmula ABO_3 , possui em uma célula unitária cúbica conforme mostra a Figura 2.1, construída por um cátion B (geralmente metais de transição, por exemplo, Fe, Co, Ni, Mn, Ti, Ru e Ir) cercado por 6 oxigênios num formato de octaedros (BO_6). Estes octaedros se somam ao cátion A que apresenta número de coordenação 12 com o oxigênio (os átomos de oxigênio ocupam 12 posições no meio de cada aresta do cubo) [24].

A estrutura de muitas perovskitas tem uma leve distorção, basicamente porque o cátion A possui um raio maior do que o cátion B , implicando de certa forma o deslocamento das posições dos átomos de oxigênio e às vezes dos átomos nos locais B . Desta maneira, as propriedades físicas das perovskitas são modificadas. Três principais tipos de distor-

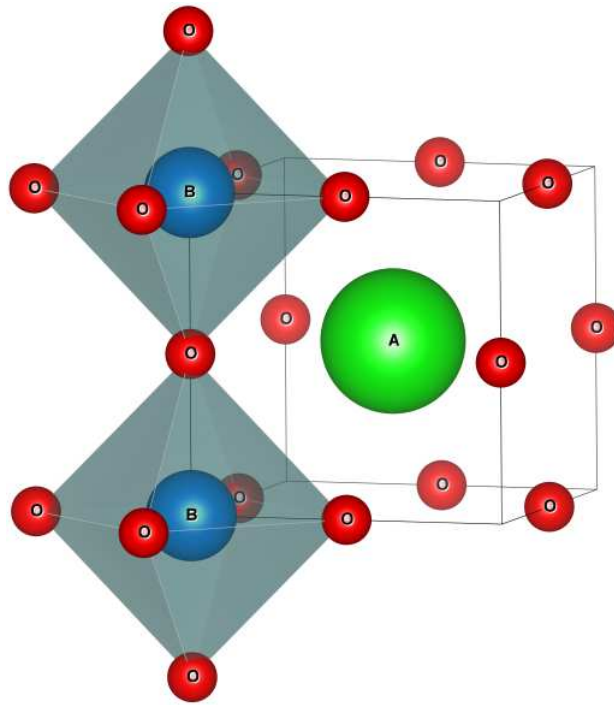


Figura 2.1: Esquema de uma estrutura ideal de perovskita. Perovskitas tem em geral uma fórmula ABO_3 , onde A , B e O são representados com esferas verde, azul e vermelho respectivamente.

ções estruturais podem ocorrer nas perovskitas. A primeira decorre do deslocamento de cátions de suas posições centrais, mas preservando seu espaço de coordenação local, a segunda resulta da distorção dos próprios octaedros (distorção de Jahn-Teller), e por fim, o maior efeito sobre a simetria estrutural e célula unitária, a inclinação do octaedro BO_6 . Nesses compostos, as diferentes deformações estruturais estabelecidas, podem significar a alteração da simetria cúbica para sistemas cristalinos ortorrômbicos ou romboédricos [25, 26].

Considerando o raio médio dos elementos de composição da perovskita, em 1926, Goldschmidt [27] sugeriu uma forma de definir sua estrutura. A estabilidade e a distorção de outras estruturas cristalinas, usam como indicador quantitativo o fator de tolerância de Goldschmidt (t) determinado pela equação:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (2.1)$$

sendo, r_A , r_B e r_O os raios iônicos médios dos íons A , B e O , respectivamente.

A estrutura perovskita não distorcida ideal (estrutura cúbica) corresponde a $t = 1$, em que a ligação $B - O - B$ forma de um ângulo de 180° , porém, os diferentes tamanhos de raios iônicos com estequiometria 1:1:3 provocam o surgimento de desvios nestes valores.

Quando $t > 1$, as simetrias são hexagonais ou tetragonais, porém, para os casos com $t < 1$ as simetrias são definidas como romboédricas ou ortorrômbica, destacando a diminuição no ângulo $B-O-B$ neste último caso. Uma tensão nas ligações $A-O$ ocorre quando $t < 1$, resultando na compressão das ligações $B-O$, no entanto, essas tensões são neutralizadas pela rotação em conjunto do octaedro BO_6 somado à distorção da estrutura cúbica. Em geral, a grande maioria das perovskitas são estudadas com fator de tolerância no intervalo $0,71 \leq t \leq 1,00$.

Em particular, muitas destas propriedades que envolvem metais de transição com coordenação central (caso perovskita), exibem um conjunto importante de fases eletrônicas oriundas da física dos orbitais d , bem como da sua sobreposição através dos orbitais $2p$ de oxigênio. Em vista disso, a teoria do campo cristalino é uma excelente aliada na consideração de um modelo de ligações para estes elementos.

2.1.2 Teoria do Campo Cristalino

Um complexo metálico, consiste de um átomo (de um metal) central ou íon que é ligado a um ou mais ligantes, que são íons ou moléculas compartilhando elétrons. A compreensão de muitos compostos que apresentam essas características, está fundamentada em ligações iônicas ou eletrostáticas simples. Esta última, é considerada na teoria do campo cristalino (TCC), um modelo que faz uma abordagem puramente eletrostática para interação de ligação entre metais de transição e ligantes.

Desenvolvida na década de 1930 [28, 29] pelos físicos americanos Hans Bethe e John Hasbrouck van Vleck, esta teoria explica o efeito da atração entre a carga positiva do metal de transição e a carga negativa nos elétrons não ligantes do ligante. Quando os ligantes se aproximam do metal de transição central, a degenerescência dos estados orbitais eletrônicos, geralmente orbitais d ou f , é removida devido ao campo elétrico estático produzido por uma distribuição de carga circundante.

A ideia fundamental é que os ligantes são modelados como uma carga negativa pontual de um dipolo elétrico que repele elétrons dos orbitais d do íon metálico central. À vista disso, na TCC tem grande importância a interação dos cinco orbitais $(n-1)d$ com os ligantes arranjados de forma regular ao redor de um íon de metal de transição. Uma vez que as perovskitas são organizadas em octaedros, estes mostram um cenário mais simples

para questões sobre a interação metal-ligante. Dentro da TCC, a formação de complexos de coordenação com geometria octaédrica ocorre devido à interação eletrostática de um íon metálico de carga positiva com seis ligantes de carga negativa, ou mais ainda, em relação às extremidades negativas dos dipolos destes seis ligantes.

O diagrama na Figura 2.2 (a) o complexo como tendo todas as cargas pontuais de ligantes uniformemente distribuídas na superfície de uma esfera centrada no íon metálico. A presença desta esfera uniformemente carregada ocasiona o aumento da energia média dos orbitais d , tendo em vista que estes orbitais estão inicialmente degenerados (com a mesma energia). Consequentemente, as energias de todos os cinco orbitais são aumentadas na mesma quantidade, permanecendo a degenerescência. Neste caso, a explicação está baseada no modelo de repulsão de pares de elétrons da camada de valência (*valence-shell electron-pair repulsion-VSEPR*) [30] de pronúncia "vesper". Este modelo parte da premissa de que pares de elétrons localizados em ligações e pares solitários se repelem, portanto, a geometria coloca pares de elétrons tão distantes um do outro quanto possível. Ou seja, a minimização das interações repulsivas entre os ligantes se estabelece com o arranjo de energia mais baixa de seis cargas negativas idênticas, um octaedro. Além disso, o posicionamento destas seis cargas negativas nos vértices de um octaedro, não modifica a energia média dos orbitais d , mas caracteriza a eliminação da degenerescência. A quebra da degenerescência nesses orbitais é conhecida como efeito Jahn Teller [31]. Neste efeito, parte-se do princípio, de que uma estrutura tendo os orbitais degenerados apresenta instabilidade. Dessa forma, havendo, uma alternativa de outro arranjo de simetria mais baixa, removendo-se a degenerescência que resulta na minimização da energia para uma estrutura mais estável. O resultado é a divisão dos cinco orbitais em dois conjuntos cujas energias dependem de seus direcionamentos.

Estes dois grupos são apresentados na Figura 2.2(b). No primeiro grupo os lóbulos dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ são direcionados ao longo dos eixos x , y e z , apontando diretamente para as cargas pontuais do ligante. Em comparação com a distribuição esférica de carga negativa, a energia de um elétron nesses orbitais (chamados orbitais e_g) será maior em virtude das fortes interações eletrostáticas. No segundo grupo, estão os outros três orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (chamados orbitais t_{2g}) com os lóbulos direcionados em um ângulo de 45° entre os eixos e, portanto, não apontam diretamente para as cargas. Em relação à energia para uma distribuição esférica de cargas negativas, a energia de um elétron é menor em

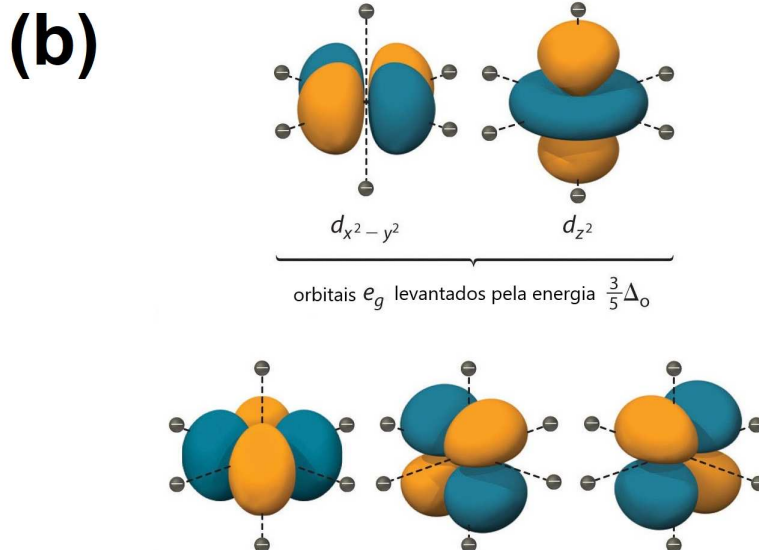
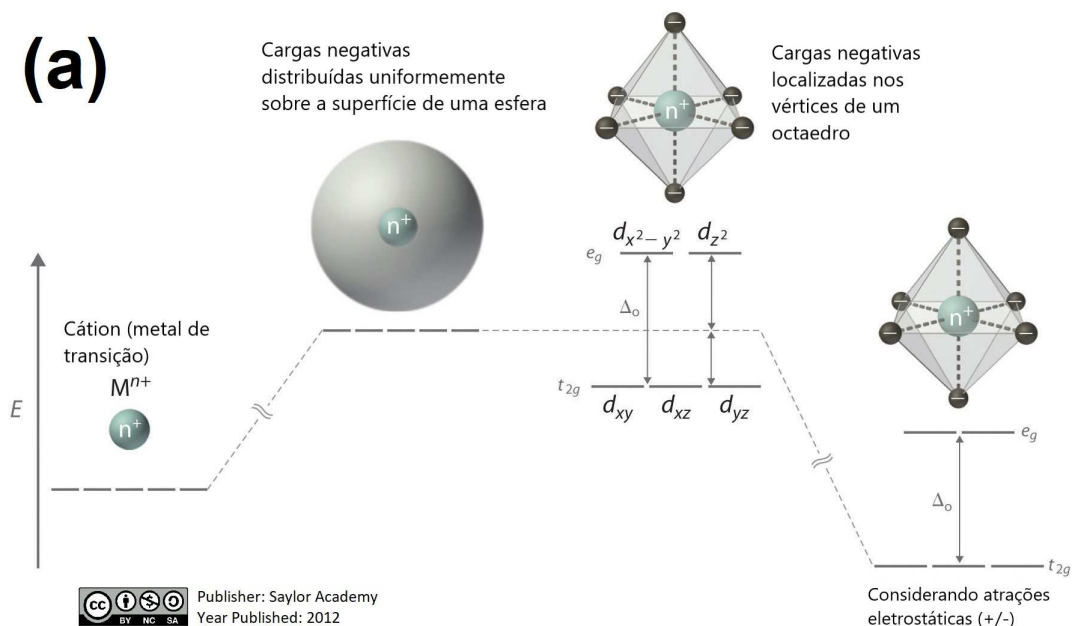


Figura 2.2: Descrição de um arranjo octaédrico, composto de seis cargas negativas em volta de um íon metálico resultando na divisão dos cinco orbitais d em dois grupos de energias distintas. (a) Por repulsões eletrostáticas, a energia dos cinco orbitais d aumentam, porém ainda degenerados. Esta divisão sucede dois grupos de orbitais: orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} (aumentam em energia) e os orbitais d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} (diminuem de energia). (b) À cima estão os orbitais e_g , os quais apontam diretamente para os seis ligantes carregados negativamente, e abaixo estão os orbitais t_{2g} apontando entre os ligantes.

qualquer um dos três orbitais. Esta divisão entre dois grupos de orbitais d em uma geometria definida é denominada divisão de campo cristalino e a separação de energia é denotada por $10 Dq$ (desdobramento do campo cristalino) ou Δ_o (o subscrito o é para octaédrico). Em linhas gerais, a carga do íon metálico, a localização do metal na tabela periódica e a natureza dos ligantes influenciam na amplitude do desdobramento. Por outro lado, é importante destacar que a energia total dos dois grupos de orbitais não se altera após a divisão. No caso dos orbitais d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$ o aumento em energia tem valor $0,6\Delta_o$, ao passo que d_{xy} , d_{xz} , e d_{yz} diminuem em energia o valor de $0,4\Delta_o$. Isto significa que a estabilização do complexo em $-4 Dq$ ocorre por meio de cada elétron do metal no orbital t_{2g} , em contrapartida o complexo é desestabilizado em $+6 Dq$ com cada elétron no orbital e_g . Matematicamente, esta alteração é expressa como:

$$2 \left(\frac{3}{5} \Delta_o \right) + 3 \left(-\frac{2}{5} \Delta_o \right) = 0. \quad (2.2)$$

O interesse no conhecimento da estrutura desses orbitais está principalmente na interações entre os átomos dos metais e um íon. Isto é verificado através dos elétrons que ocupam os orbitais incompletos da camada mais externa, por exemplo, a camada d . Um exemplo que será descrito a seguir, são os níquelados, os quais têm configuração $3d^7$ com uma banda t_{2g} preenchida e um elétron na banda e_g degenerada.

2.2 Perovskitas Níqueladas $RNiO_3$

2.2.1 Estrutura Cristalina e Diagrama de fases dos $RNiO_3$

Os níquelados formam um subgrupo de perovskitas com a fórmula $RNiO_3$, onde R é um dos terras raras que vai de lantânio (La) a lutécio (Lu). Devido ao seu rico cenário de estruturas e propriedades físicas, os níquelados estão sujeitos a uma enorme quantidade de investigações. A propriedade mais notável é a transição de metal para isolante (TMI) de quase todos os compostos de níquel, exceto o $LaNiO_3$. A temperatura de transição mostra uma dependência direta com o tamanho das terras raras. A mudança das terras raras induz uma mudança no ângulo de inclinação octaédrico. Isso é ilustrado pelo diagrama de fases na Figura 2.3[32]. O diagrama relaciona a temperatura de transição metal-isolante ao fator de tolerância e ao ângulo de inclinação [33, 32, 34].

Como pode ser visto na Figura 2.3, os niquelados também sofrem um processo de transição magnética, abaixo ou simultaneamente com a transição do metal para o isolante. É possível separar o diagrama em três regiões distintas: (1) A região ao redor de LaNiO_3 não sofre nenhuma transição e permanece metal paramagnético por todas as temperaturas. (2) A região em torno de NdNiO_3 e PrNiO_3 combina as transições MIT e Néel na temperatura. (3) A região abaixo de SmNiO_3 mostra uma temperatura de transição MIT da de Néel.

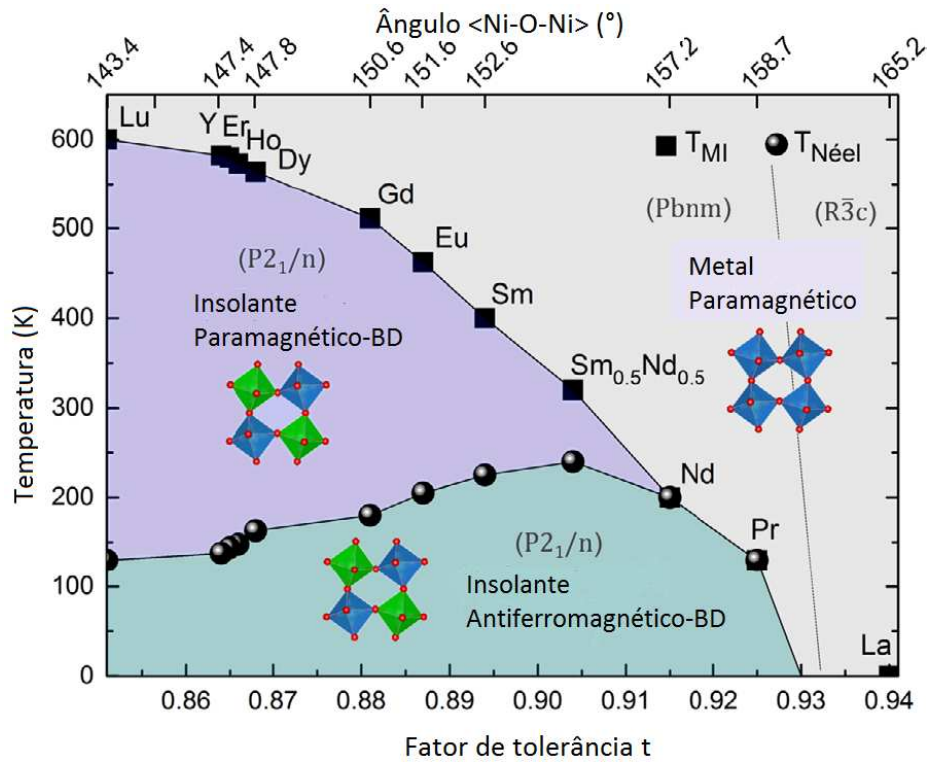


Figura 2.3: Diagrama de fases dos niquelados RNiO_3 mostrando a síntese da evolução estrutural, indicando a temperatura de transição metal-isolante e temperatura Néel (T_N) em função do fator de tolerância (t) e ângulo θ (Ni-O-Ni). A desproporção das ligações Ni-O é indicada por (BD-Bond Disproportionated). Os sistemas cristalinos romboédrico, ortorrômbico e monoclinico são acompanhados dos seus respectivos grupos espaciais $R\bar{3}c$, $P6_3/m$ e $P2_1/n$. As estruturas cristalinas nas faixas de altas (ortorrômbica) e baixas temperaturas (monoclinicas) são ilustradas em cada região da figura. Os valores de t são resultados de medições experimentais das distâncias $R\text{-O}$ e Ni-O .

Com base nas investigações deste diagrama de fases revisados por M.J. Medarde em 1997 [33] e G.Catalan em 2008 [32], a evolução da transição de fase metal-isolante tem grande parcela da diminuição do fator de tolerância (t) com o tamanho de R . Isto, em tese, tende a reduzir o ângulo Ni-O-Ni (θ), com consequente diminuição da sobreposição entre os orbitais Ni-3d e O-2p (ver (Figura 2.4(a))). Em contrapartida, o aumento do ângulo Ni-O-Ni (θ) seguido do fator de tolerância causa a sobreposição dos orbitais

Ni–3d e O–2p (Figura 2.4(b)). Dessa maneira, a redução ou o aumento da curvatura do ângulo Ni–O–Ni pode promover um caráter isolante ou metálico, respectivamente. Consequentemente, a largura de banda (W) do sistema diminui e a TMI aumenta de 0 K (LaNiO₃) até 600 K (LuNiO₃) [35].

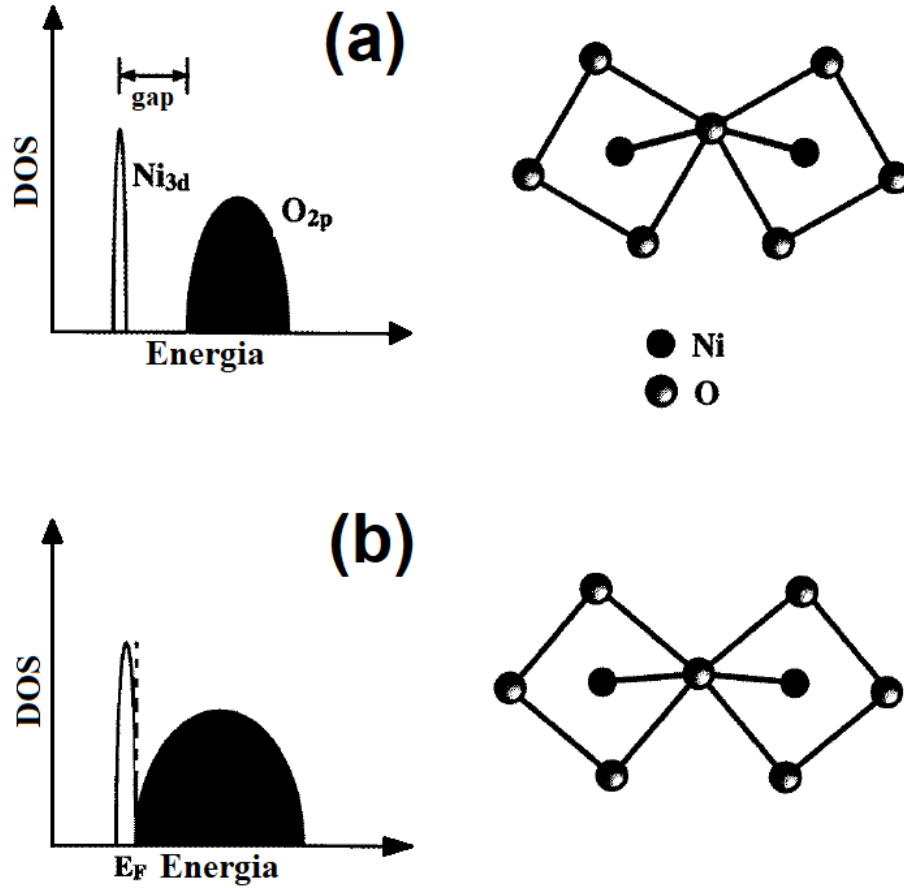


Figura 2.4: (a) A abertura de *gap* entre os orbitais Ni–3d e O–2p em função da diminuição do ângulo Ni–O–Ni. (b) A sobreposição dos orbitais Ni–3d e O–2p em função da aumento do ângulo Ni–O–Ni.

Fonte: Figura adaptada da ref. [33]

Continuamente, ao longo dos anos, vários debates se tornaram intensos sobre o mecanismo base da TMI. No entanto, experimentos de difração de nêutrons e difração de raios-X de alta resolução, evidenciaram um cenário com dois sítios de níquel (na forma octaedral NiO₆) inequivalentes abaixo da TMI, estendendo a uma redução da simetria cristalina para um grupo espacial monoclinico na fase isolante $P2_1/n$ [5, 36, 37]. A ocorrência dos dois sítios é atribuída a uma desproporção de carga de Ni^{7+ δ} e Ni^{7- δ} (δ - fator de desproporção), mas também à desproporção do comprimento da ligação Ni–O [5, 38, 39], conforme ilustrado na Figura 2.5. Paralelamente, coincidindo com uma transição de fase

estrutural. Como já mencionado, esses niquelados recaem numa estrutura de perovskita ideal, onde uma célula unitária cúbica de corpo centrado é formada pelos íons Ni e R , vista na Figura 2.6. As rotações dos octaedros constituídos pelos os íons Ni e O provocam a distorção da célula unitária cúbica para a romboédrica, ortorrômbica ou monoclínica. A compreensão desta transição estrutural, está na existência de uma distorção em conjunto dos octaedros de oxigênio, em que estes intercalam por vezes contraindo ou expandindo [32].

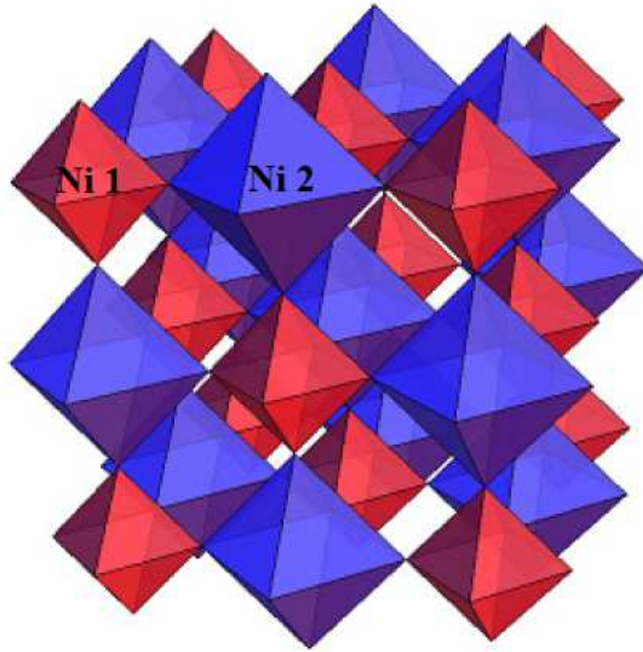


Figura 2.5: Estrutura de uma perovskita niquelada com octaedros alternados distinguidos por (Ni1), comprimidos (vermelho) e alongados (azul) na fase distorcida.

Fonte: Figura adaptada da ref. [40]

A confirmação de muitas propriedades físicas dos $R\text{NiO}_3$ vem sendo fortalecidas ao longo dos anos através de uma variedade de medidas experimentais: sendo na desproporção de carga com o uso difração de raios-X ressonante na borda Ni-K em filmes epitaxiais de NdNiO_3 [39], difração de nêutrons de alta resolução e de raios-X não ressonante [37, 41], espectroscopia de absorção de raios X de alta resolução (XAS) em amostras policristalinas de $R\text{NiO}_3$ com $R = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu}$ [42] ou no estudo da estrutura magnética com os trabalhos de Garcia-Muñoz *et al.* [34]. Complementarmente, vale destacar diversas abordagens para o estado fundamental dos compostos de $R\text{NiO}_3$ via modelo hamiltoniano, (DFT-*Density Functional Theory*), Teoria Dinâmica do Campo Médio (DMFT-*Dynamical Mean-Field Theory*) DMFT+DFT e DFT+ U [43, 7, 8, 12].

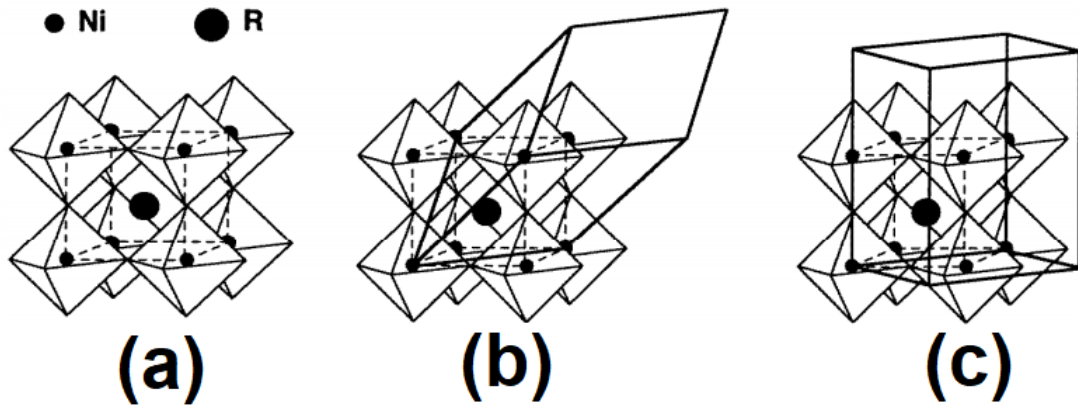


Figura 2.6: A célula unitária dos niquelados de terras raras $RNiO_3$: (a) célula unitária cúbica perovskita perfeita, (b) célula distorcida romboédrica e (c) célula distorção ortorrômbica. Os íons de oxigênio se localizam nos vértices dos octaedros.

Fonte: Figura adaptada da ref. [33]

A descrição quantitativa das propriedades do estado fundamental dos $RNiO_3$ via DFT é considerada inadequada por necessitar de métodos mais sofisticados como a DFT+DMFT. No entanto, a proposta de uso da DFT nestes compostos, tem mostrado recentemente bastante êxito na elucidação do antiferromagnetismo da desproporção do estado fundamental [12, 44].

Por todos esses aspectos apresentados, a natureza do estado fundamental e a origem da transição metal-isolante nos niquelados ainda estão sendo debatidos na atualidade. Por outro lado, a relação das propriedades estruturais e magnéticas indicam uma cooperação de TMI nos $RNiO_3$. Na seção a seguir, trataremos conceitos teóricos sobre a TMI, assim como a abordagem da transição de largura de banda controlada nos niquelados.

2.2.2 Transição de Fase Metal-Isolante

As propriedades elétricas dos materiais resultam de particularidades de sua estrutura eletrônica, cuja a descrição pode ser feita pelo modelo de bandas[45]. Um recurso usado para entender a formação das bandas nos sólidos é a teoria do orbital molecular. Nesta teoria, a combinação linear de dois orbitais (estados) atômicos dá origem a dois orbitais moleculares de energias distintas, um ligante e outro não-ligante. Sabe-se que um sólido pode ser constituído por uma numerosa soma de átomos, levando dessa forma, à superposição de orbitais adjacentes para a formação de ligações[45]. Ao passo que, acontece a aproximação dos átomos formando o sólido, o número de orbitais aumenta, conferindo

um conjunto de orbitais não degenerados que instituem uma banda. As energias dos elétrons em uma rede periódica formam bandas, que são separadas por regiões com energias proibidas, são chamadas bandas de *gap* [46, 47]. As bandas de energia são densidade de estados (DOS): é essencialmente o número de estados diferentes em um determinado nível de energia que os elétrons podem ocupar. Este modelo de bandas se apoia na descrição de elétrons independentes, ditos não-interagentes, com forças de interação eletrônicas fracas (desprezíveis) [48].

A Figura 2.7 trata de forma ilustrativa a classificação de materiais com caráter metálico, semicondutor e isolante. Os metais (Figura 2.7 (a)) se caracterizam por uma banda de condução (acima do nível de Fermi) parcialmente preenchida, ou seja, dividida em duas sub-bandas, uma quase vazia e outra preenchida. Nos semicondutores (Figura 2.7 (b)) a banda de valência (abaixo do nível de Fermi) e banda de condução são separadas por um pequeno *gap*, ou seja, a quantidade de elétrons livres é muita baixa, se comparado ao metal. Os isolantes (Figura 2.7 (c)) se caracterizam por uma banda de valência completamente preenchida espaçada da banda de condução vazia por um *gap* de energia considerável. Em particular, a estrutura de bandas é uma teoria de extrema relevância na descrição da condução de elétrons em sólidos cristalinos, sendo empregada na explicação de propriedades elétricas ou ópticas.

Embora a estrutura de bandas tenha sido bem-sucedido em muitos aspectos, em 1937 de Boer e Verwey [49] relataram que muitos óxidos de metais de transição com uma banda de elétrons *d* parcialmente preenchida eram, no entanto, maus condutores e, na verdade, muitas vezes isolantes. Um exemplo típico relatado por Peierls em 1937 foi o NiO [15], uma vez que poderia acusar uma forte repulsão de Coulomb entre os elétrons. O parâmetro de *Hubbard* (*U*) poderia significar o fato de que alguns sistemas supostamente metálicos fossem na realidade isolantes. Em geral, compostos com este comportamento são chamados de **isolantes de Mott**[50] (expressão genérica para isolantes não compreendidos pela teoria de bandas). Fazendo um comparativo, na teoria de bandas os isolantes (isolantes convencionais) são caracterizados por fraca correlação dos elétrons, no entanto, nos isolantes de *Mott* acontece o contrário, em que há uma forte correlação eletrônica.

A influência da interação elétron-elétron nesses sistemas conduz à formação de sub-bandas e, é explicada pelo o modelo *Mott-Hubbard* [15]. Neste modelo, a argumentação parte de uma grande repulsão de Coulomb (*U*) sofrida por dois elétrons que ocupam

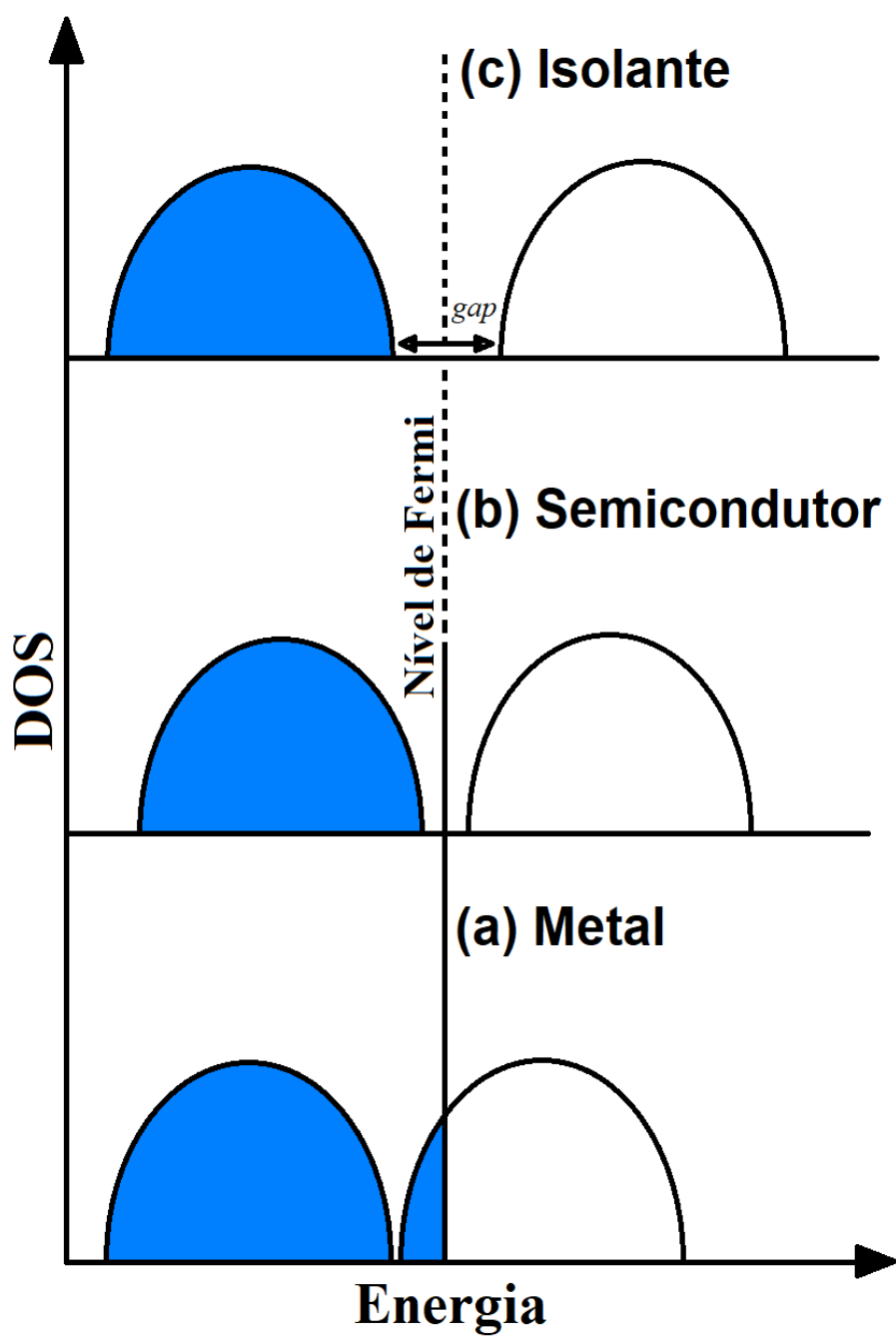


Figura 2.7: Esquema da estrutura de bandas. Em zero absoluto, a Densidade de estados (*Dos-Density of States*) dos (a) metais (sem *gap* de energia), (b) semicondutores (*gap* estreito de energia) e (c) isolantes (grande *gap* de energia).

uma mesma banda. Nessa repulsão, a banda principal é dividida em uma sub-banda ocupada, com baixa energia, denominada de *lower Hubbard band* (LHB) e uma sub-banda desocupada, com alta energia, denominada de *upper Hubbard band* (UHB) e separadas por esta energia repulsiva de correlação eletrônica (U).

Os isolantes de *Mott* se diferem em duas classes: os isolantes de *Mott-Hubbard* e os isolantes de transferência de carga. Em 1985, com o trabalho de Zaanen *et al.* [51] essa distinção ganhou mais clareza. Esta discussão pode ser entendida no esquema de níveis de energia apresentado na Figura 2.8.

No regime de *Mott-Hubbard* ilustrado na Figura 2.8 (b), o *gap* de energia necessita de U , ou melhor, está relacionado com a energia necessária para promover um elétron da banda $3d$ para a banda $3d$, visto que a banda $3d$ é separada em duas devido ao efeito da energia de U , originando um *gap d-d*. Sob outra perspectiva, no regime de transferência de carga (ver Figura 2.8 (c)), o *gap* depende de Δ , em outras palavras há a necessidade de uma energia para possibilitar um elétron da banda $2p$ (oxigênio) para a banda $3d$ (metal de transição). Segundo Zaanen *et al.* [51] se $U > \Delta$, trata-se de um *gap* do tipo transferência de carga, enquanto que se $U < \Delta$, tem um *gap* do tipo *Mott-Hubbard*. Os orbitais d apresentam uma largura de banda estreita com forte correlação entre os elétrons, dessa forma, o estudo desta tese se concentrou no contexto de *Mott-Hubbard*.

De maneira breve, a transformação de um composto com natureza metálica (permite a condução de elétrons) para isolante (resiste à condução de elétrons), é chamada transição de fase Metal-Isolante. Porém, quando se refere a um composto semiconductor, o fluxo ou não de elétrons pode ser controlado, oferecendo uma característica metálica num dado momento e isolante num outro. Nesses materiais a transição de fase metal-isolante é manipulada de três modos principais: controle de largura de banda, preenchimento de banda e dimensionalidade estrutural [15]. Em poucas palavras, o preenchimento de banda tem como parâmetro de controle a concentração de elétrons nas bandas. O controle de dimensionalidade expõe a variação do número de camadas de octaedros (n) da estrutura. Nesta tese é dado ênfase ao **controle de largura de banda** em sistemas $R\text{NiO}_3$ por meio da modificação do sítio R (níquelatos de terras-raras). Desse modo, será possível abordar os resultados da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Nos próximos parágrafos daremos ênfase ao trabalho de Iamada *et al.* [15], contribuindo fortemente para o esclarecimento da transição metal-isolante pelo controle de largura de banda.

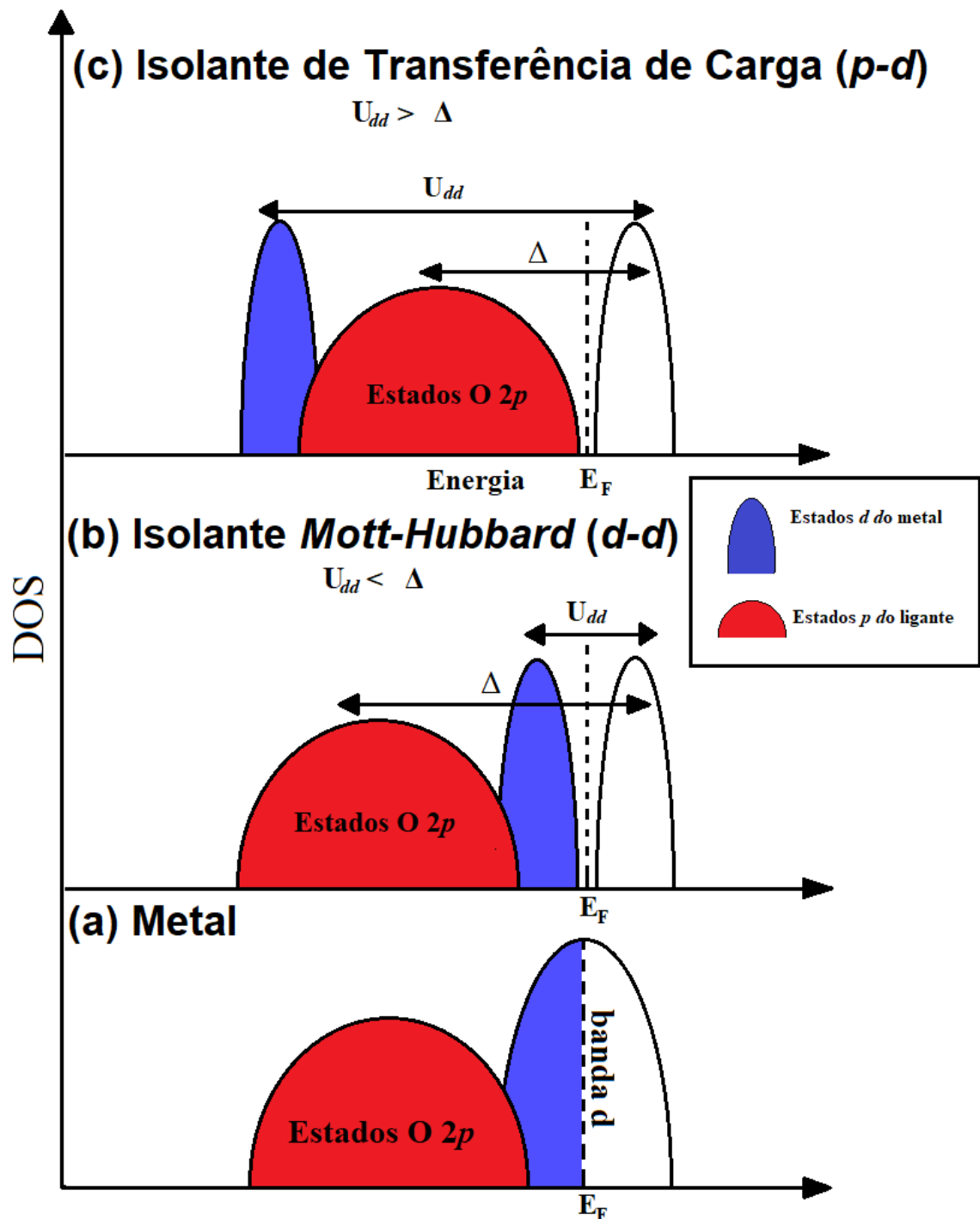


Figura 2.8: Diagrama esquemático da energia de bandas (a) Metal de band d com $U = 0$ (b) Regime *Mott-Hubbard* com $U < \Delta$ (c) Transferência de carga com $U > \Delta$.

No modelo de *Mott-Hubbard*, apenas é considerado o metal de transição d , o qual é fortemente correlacionado. Esta força de correlação de elétrons é controlada através da largura de banda de um elétron com a interação de Coulomb (U) permanecendo quase inalterada para um íon em particular, tendo um estado de carga particular dentro do sólido. Três métodos são usados no controle de largura (W -bandwidth): aplicação da pressão, modificação da composição química ou modificação do raio iônico do sítio A no caso de perovskitas ABO_3 .

O equilíbrio das forças de repulsão e atração entre os átomos de um sólido faz com que as posições atômicas permaneçam estáveis na sua estrutura. Com a aplicação de pressão hidrostática, as distâncias inter atômicas sofrem uma diminuição, por conseguinte, aumentando a interação no processo de transferência de carga[15]. O resultado é a alteração de W , de certa forma, refletindo na TMI, que por sua vez não tem grau de dimensionalidade em virtude da complexidade em estimar a pressão sobre a rede cristalina. Isso é muito visto em minerais, como por exemplo, as perovskitas, que estruturalmente têm um arranjo de octaedros distribuídos em camadas, com forte anisotropia que acaba influenciando W [15]. Em níquelados como $NdNiO_3$ e $PrNiO_3$, a transição de fase metal-isolante por efeito da pressão externa manifesta o aumento do ângulo $Ni-O-Ni$, assim sendo, cresce a interação de transferência entre as bandas O $2p$ e Ni $3d$ [52].

A segunda forma usada no controle de W , está na escolha dos elementos que compõem o material, e de suas frações estequiométricas. A relevância deste método tem grande força em materiais que apresentam subnível d incompleto (banda estreita) de complexa mudança em termos da banda valência. Na literatura, o controle de W na série $NiS_{2-x}Se_x$ foi revisado por Wilson [53], sendo o caso mais conhecido para a substituição química. A Figura 2.9 traz um diagrama de fase deste sistema. No NiS_2 (composto base da mistura cristalina) a interação das bandas $S_2 2p$ e $Ni 3d$ está dentro do regime de transferência de carga. Com *gap* peculiar de um isolante, sua estrutura magnética tem ordenamento anti-ferromagnético não-colinear e, com a substituição do sítio Se por S cria-se uma TMI, em que NiS é considerado um metal paramagnético de Pauli[53]. Ainda segundo Wilson [53], a hibridização das bandas $S_2 2p$ e $Ni 3d$ ocorre à concentração $x = 0,6$ via alargamento da banda $S_2 2p$. Isso permite estudar mudanças nas propriedades eletrônicas através das alterações da composição sem interferência de variações nas propriedades da rede.

O terceiro e último método que colabora para o controle de largura de banda, toma

como principal fator a flexibilidade das perovskitas do tipo ABO_3 em acomodar uma ampla gama de cátions com diferentes estados de oxidação. Isto advém na modificação do raio iônico (r_A) do sítio do sítio A , e havendo também uma distorção estrutural estimada pelo o fator de tolerância [15]. Na estrutura $GdFeO_3$ (ver Figura 2.10), sabe-se que o ângulo de ligação $M-O-M$ diminui continuamente com diminuição de $M-O-M$ quase independentemente do conjunto de A e B [54]. A curvatura da ligação do ângulo $Ni-O-Ni$ distorce os octaedros, reduzindo a largura da banda $3d$ de um elétron, uma vez que a interação efetiva de transferência de elétrons $3d$ entre sítios vizinhos de Ni é acompanhada pelo processo de supertransferência através da banda $O\ 2p$ [15]. Demonstrado na Figura 2.11, quando o valor de t é quase 1, o sistema é cúbico; enquanto para $t < 1$, a estrutura da rede muda para romboédrica e então para o tipo $GdFeO_3$ ortorrômbico.

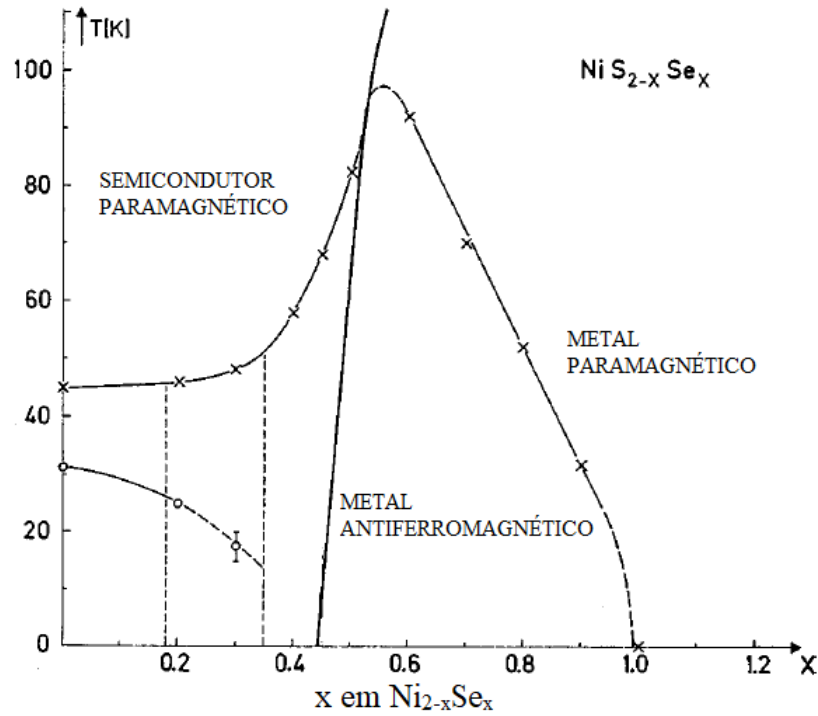


Figura 2.9: Diagrama de fases do $NiS_{2-x}Se_x$. A linha sólida marca a transição de metal-isolante. As medições de resistividade estão na região de temperatura indicada por barras verticais.

Fonte: Figura adaptada da ref. [15]

O processo de supertransferência leva em consideração a sobreposição (hibridização) das bandas $3d\ e_g$ e $2p\ \sigma$ (ligação simples). Isto tem como base a teoria do campo ligante, levando em consideração a interação dos orbitais (t_{pd}) do metal (d) e dos ligantes (p). E assim, trazendo para o caso de uma perovskita ideal, é reformulado para $t_{pd}^0 \cos(\pi - \theta)$, com $W \simeq \cos^2\theta$ [15]. Considerando a largura de banda de um elétron do estado do elétron t_{2g} , uma aproximação equivalente a $W \simeq \cos^2\theta$ é essencial frente à complicação em quantificar

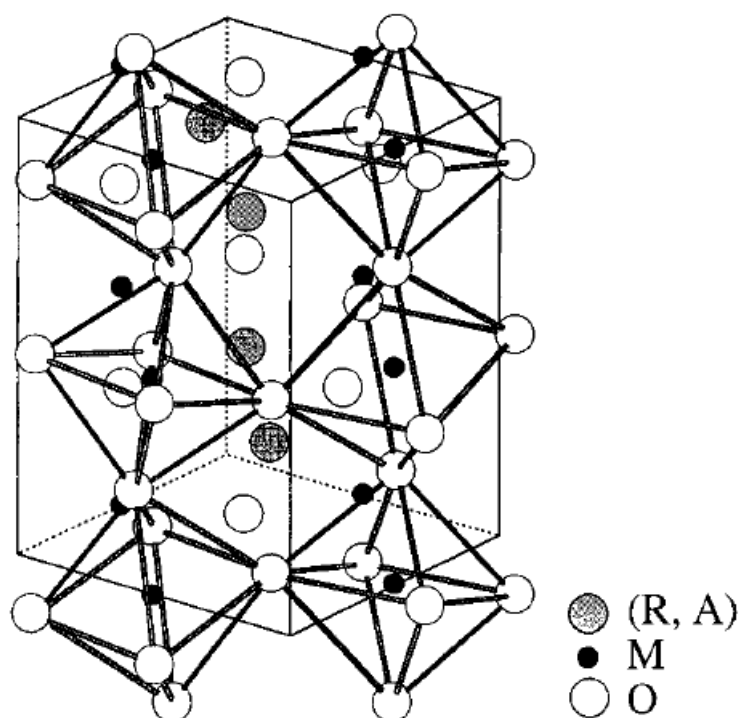


Figura 2.10: Perovskita distorcida ortorrômbicamente (tipo GdFeO_3) com octaedros semi-retos alternando ao longo da estrutura de rede.

Fonte: Figura adaptada da ref. [15]

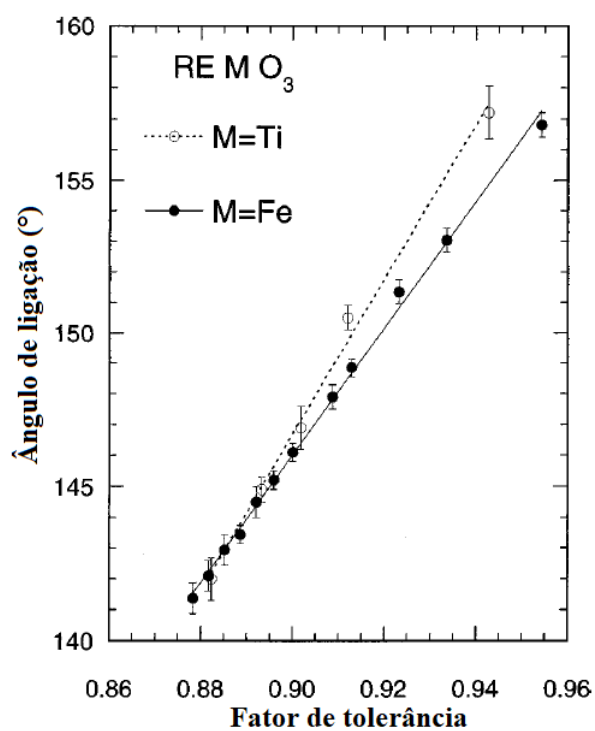


Figura 2.11: Os ângulos de ligação metal-oxigênio-metal em uma perovskita distorcida (tipo GdFeO_3) em função do fator de tolerância.

Fonte: Figura adaptada da ref. [15]

a distorção orbital (pd)[55]. Em niquelados $R\text{NiO}_3$, o sucesso para o controle de W passa também pelas escolhas de diferentes espécies (cátions) de terras raras ou alcalino-terrosas como o elemento de sítio R . Por isso, se torna uma estratégia muito útil na transição de fase metal isolante, uma vez que muitos sistemas estudados como $R_{1-x}A_x\text{MO}_3$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$ e Co) recorrem à modificação sistemática dos sítios[15]. Finalmente, cabe destacar o estudo computacional realizado na série niquelada $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ [56] tratando questões desta natureza, ou seja, a substituição química.

SISTEMAS ESTUDADOS

Conteúdo

3.1	Niquelato de lantânio (LaNiO_3)	38
3.2	Niquelato de ítrio (YNiO_3)	40
3.3	$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$	43

Neste capítulo serão apresentadas as características gerais sobre os compostos de níquel LaNiO_3 e YNiO_3 , assim como para a série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Nessas composições reportamos alguns fenômenos característicos, como por exemplo, distorção estrutural, desproporção de carga, ordenamento magnético e transição de fase metal-isolante, e os esforços dos estudos experimentais e teóricos.

3.1 Niquelato de lantânio (LaNiO_3)

Nos óxidos do tipo perovskita, os niquelados de terras raras $R\text{NiO}_3$ (R = terra rara), desempenham um papel importante devido à variedade de propriedades físicas incluindo: transições de metal isolante, transições de fase magnéticas, transições estruturais, bem como a desproporção de carga [12]. Um composto relativamente simples, LaNiO_3 , em particular, é importante como base para entender as propriedades destes óxidos.

O óxido LaNiO_3 (LNO) é um metal paramagnético à temperatura ambiente. As propriedades físicas (como a condutividade elétrica, a suscetibilidade magnética e o calor específico) são influenciadas pelas interações elétron-elétron [57, 58]. A estrutura cristalina é hexagonal de grupo espacial $R\bar{3}c$ [32], com a representação esquemática da estrutura cristalina mostrada na Figura 3.1. Os parâmetros de rede assim como as posições dos átomos na estrutura são apresentados na Tabela 3.1. No arranjo estrutural deste composto, octaedros NiO_6 são formados pelas ligações Ni-O-Ni com ângulos (θ) de $165,2^\circ$, sendo a distância ($d_{\text{Ni-O}}$) = $1,9351 \text{ \AA}$. Com um alto fator de tolerância ($t=0,986$), a estrutura hexagonal com menos distorção. Ao contrário de muitos outros niquelados, o LaNiO_3 não apresenta uma transição metal-isolante. Isso pode estar associado ao tamanho do raio iônico do La, permanecendo metálico até $1,5 \text{ K}$ [34, 33].

Um estudo recente sobre um único cristal de LaNiO_3 mostrou uma transição antiferromagnética em torno de 157 K , em que a natureza magnética da transição foi confirmada pela dispersão inelástica de nêutrons [59]. Mais tarde, um cálculo da estrutura de banda mostrou um estado fundamental antiferromagnético, bem como a distorção espontânea octaédrica das fases com energias semelhantes [60]. A ênfase do presente trabalho, no entanto, será principalmente na fase paramagnética.

O composto LaNiO_3 apresenta uma ampla variedade de aplicações: como eletrodo em filmes finos ferroelétricos [62, 63], como catalisador na decomposição direta de NO [64], bem como na reação de redução de oxigênio (ORR) [65], como um cátodo em células a combustível de zinco-ar (ZAFCS) [66] em viés de troca nas superredes de LaNiO_3 - LaMnO [67] etc.. Para entender a origem das propriedades e aplicações acima, é necessário elucidar a estrutura eletrônica desse composto.

A estrutura eletrônica do LaNiO_3 foi estudada usando várias técnicas: fotoemissão

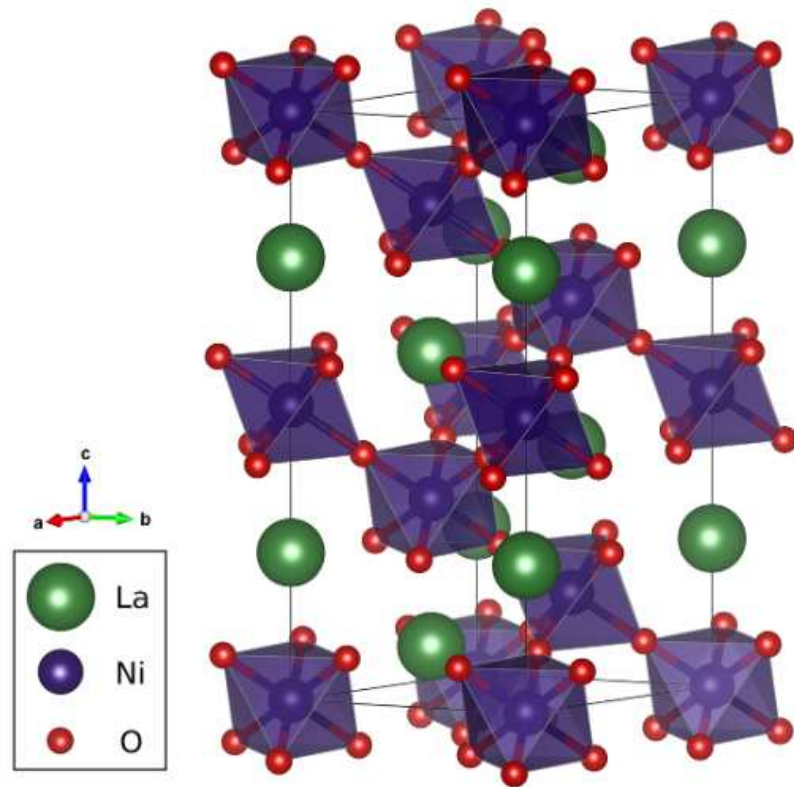


Figura 3.1: Representação esquemática da estrutura cristalina de LaNiO_3 $R\bar{3}c$.

Fonte: Figura gerada a partir do pacote VESTA [61]

Tabela 3.1: Posições atômicas relativas dos diferentes átomos inequivalentes na célula LaNiO_3 , referentes aos eixos romboédricos.

Fonte: Dados retirados da ref. [34]

Parâmetros de Rede (\AA)			
$a = b = 5,4573 \quad c = 13,1462$			
Átomo	Posições Atômicas		
	x	y	z
La	0,25	0,25	0,25
Ni	0,00	0,00	0,00
O	0,7044	0,7956	0,25

da banda de valência (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*-UPS) [35, 33], fotoemissão de raios-X moles [68], espectroscopia de elétrons Auger (*Auger electron spectroscopy*-AES)[35], absorção óptica [69], absorção de raios-X O 1s (X-ray absorption spectroscopy - XAS) [68, 70], espectroscopia de fotoemissão resolvida angular (*Angle-resolved photoemission spectroscopy*-ARPES) [71, 72, 73, 74], bem como espectroscopia de fotoelétrons

excitados por raios-X (*X-ray photoelectron spectroscopy*-XPS) Ni 2p [35, 70]. A estrutura eletrônica tem sido calculada usando diversos métodos: cálculos de estrutura de banda (*Local density approximation*-LDA) [35, 75], cálculos de estrutura de banda LDA+*U* [76], cálculos usando o modelo Hartree-Fock [77], bem como cálculos usando modelo de cluster [35, 70].

Nesta tese a estrutura eletrônica do LaNiO_3 foi estudada usando uma estrutura de banda e um modelo hamiltoniano. Esses métodos teóricos são complementares e se concentram em diferentes aspectos da estrutura eletrônica: a estrutura de banda fornece uma boa descrição de um sistema estendido, enquanto o modelo de cluster fornece muitos tratamentos de muitos corpos para a correlação eletrônica. Um estudo combinado usando os dois métodos seria desejável para estabelecer as semelhanças e eventuais discrepâncias.

Entretanto, a comparação desses cálculos com os resultados experimentais também é incompleta: o espectro de fotoemissão (PES) ou (*Photoemission spectroscopy*) foi comparado à estrutura de banda calculada por Horiba *et al.* [68], além do espectro de XAS O 1s que foi comparado aos resultados de modelos de cluster calculados por Abbate *et al.* [70] e o espectro de absorção óptica foi analisado qualitativamente por Arima *et al.* [78]. Vale ressaltar, que essas técnicas experimentais também são complementares: o espectro PES testa os estados ocupados na banda de valência, o espectro XAS O 1s examina os estados desocupados na banda de condução e o espectro de absorção óptica está relacionado às transições da banda de valência para a banda de condução.

No capítulo 6 serão apresentados um estudo combinado de cálculo de estrutura de banda e modelo de cluster do composto LaNiO_3 . Os resultados calculados são comparados com os espectros de fotoemissão (PES), absorção de raios-X (XAS) O 1s e de absorção óptica.

3.2 Niquelato de ítrio (YNiO_3)

Os fenômenos intrigantes da família de niquelados, tem um papel motivacional na exploração das características destes óxidos. Um dos membros desta família, o YNiO_3 , tem forte contribuição na compreensão de aspectos intrínsecos dos $R\text{NiO}_3$, cujo o destaque são dois fenômenos incomuns para o estado fundamental: ordenamento magnético e

desproporção de carga dos sítios de níquel.

No composto YNiO_3 , duas fases são destacáveis: a fase metálica paramagnética e a fase isolante antiferromagnética. Na fase metálica a estrutura cristalina é ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$) acima de 582 K, enquanto que a fase isolante tem estrutura cristalina monoclinica (grupo espacial $P2_1/n$) à 300 K [5, 79]. A transição de fase metal isolante ocorre a 582 K, seguida de uma mudança estrutural e ordenamento magnético [34, 5, 25]. Contudo, o estudo neste trabalho se concentra na fase isolante deste óxido, cujo arranjo estrutural é ilustrado na Figura 3.2.

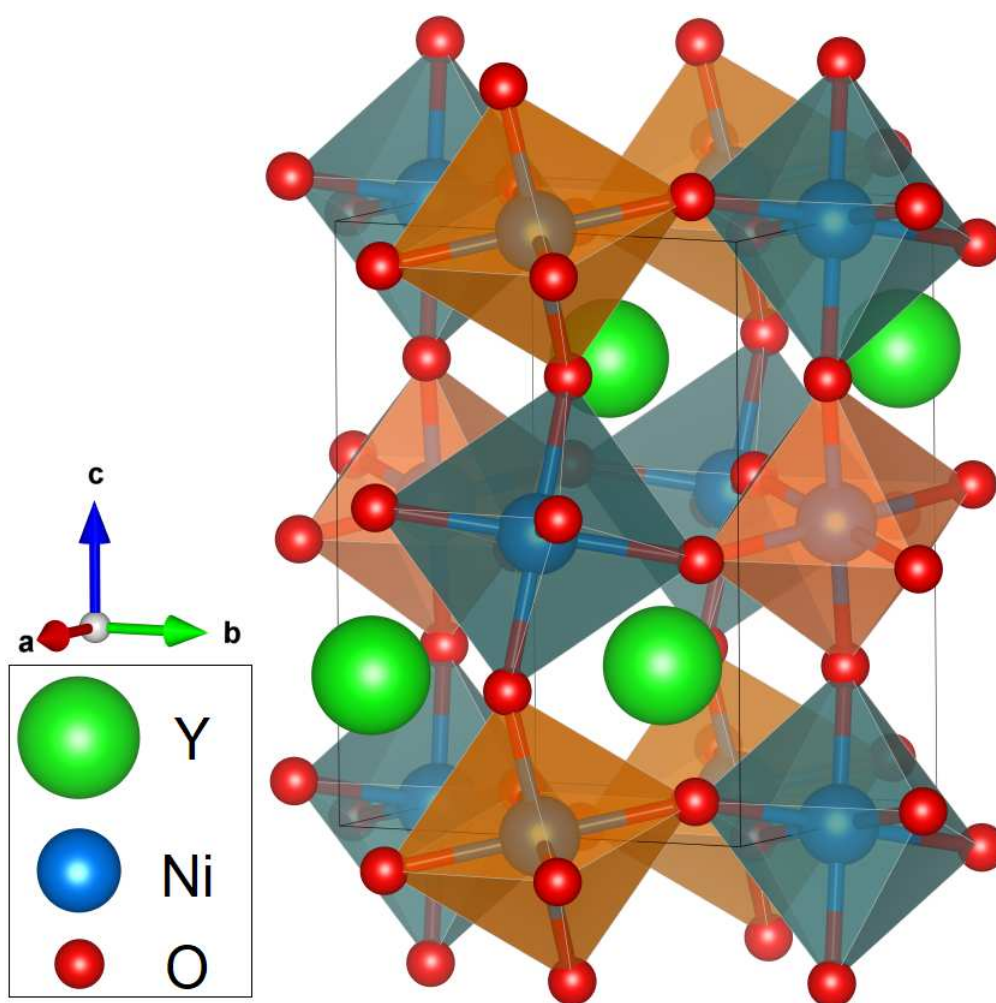


Figura 3.2: Representação esquemática da estrutura cristalina de YNiO_3 com octaedro curto (laranja) e longo (verde escuro) NiO_6 .

Fonte: Figura gerada a partir do pacote VESTA [61]

Na série $R\text{NiO}_3$, alguns dos membros, como o YNiO_3 , com forte distorção estrutural, mostra um estado fundamental de ordenamento de carga, desvendado a partir de medidas de difração de raios X de alta resolução em pó usando uma fonte de luz síncrotron [5,

80, 81]. A fase isolante de estrutura cristalina monoclínica $P2_1/n$, sugere uma explicação para a desproporção de carga nos niquelados. A explicação está no desdobramento da fase metálica de um único sítio Ni em dois sítios (Ni1 e Ni2) cristalográficos inequivalentes decorrente da abertura de *gap*. Desta forma, tem-se a configuração de dois octaedros alternando ao longo das três direções da célula da estrutura cristalina, sendo um octaedro Ni1O₆ expandido ($d_{Ni1-O}=1,994$ (3) Å) e outro contraído Ni2O₆ ($d_{Ni2-O}=1,923$ (3) Å). O ordenamento magnético gera antiferromagnetismo (AFM) com dois momentos magnéticos diferentes de valores $\mu_B=1,4$ (Ni²⁺) e $\mu_B=0,7$ (Ni⁴⁺)[5]. Na Tabela 3.2 são apresentados os parâmetros de rede e posições atômicas dos diferentes átomos da célula unitária da estrutura monoclínica.

O desafio dos trabalhos teóricos com relação aos niquelados colaborou para o recente consenso sobre as peculiaridades da fase isolante desses compostos [43, 7, 8, 12]. Em geral, grande parte das abordagens teóricas nestes materiais utilizam o cálculo de estrutura de banda associada a uma correção de Hubbard (U).

Tabela 3.2: Posições atômicas relativas dos diferentes átomos inequivalentes na célula YNiO₃, referentes aos eixos monoclínicos.

Fonte: Dados retirados da ref. [5]			
Parâmetros de Rede (Å)			
a = 5,17932	b = 5,51529	c = 7,41656	
Átomo	Posições Atômicas		
	x	y	z
Y	0,9816	0,0729	0,2502
Ni1	0,500	0,500	0,5005
Ni2	0,500	0,000	0,500
O1	0,0998	0,4705	0,2457
O2	0,6973	0,3080	0,0467
O3	0,1882	0,2038	0,9465

Várias técnicas tem sido propostas para o estudo da estrutura eletrônica do YNiO₃. Trabalhos reportados por Alonso *et al.*, García-Muñoz *et al.* [5, 36, 80, 82] estudaram a difração de nêutrons de alta resolução em pó, de amostras policristalinas de YNiO₃ na fase isolante. García-Muñoz *et al.*, De la Cruz *et al.* [82, 83] usaram a espectroscopia no infravermelho para estudar: a estabilidade sob pressão de ordem de carga e a distorção

monoclínica a partir do comportamento do fônon respectivamente. Arima e Tokura [69] por meio da absorção óptica exploraram amostras policristalinas de perovskitas $R\text{MO}_3$ ($R = \text{La}, \text{Y}; \text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). A espectroscopia de absorção (*XAS: X-ray Absorption Spectroscopy*) empregada por Ramos *et al.* [84] explorou o ambiente local de átomos de níquel no YNiO_3 através da transição metal-isolante por pressão induzida. Piamonteze *et al.* [85], no uso da espectroscopia de absorção de raios-X da borda K do Ni, sondaram a mudança da ordem de curto alcance em perovskitas $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$). O cálculo da estrutura eletrônica de (YNiO_3), em particular na fase isolante, também tem contribuído acerca de suas propriedades físicas. Isso é visto no uso de métodos computacionais como: as aproximações LDA[86], LDA+ U [87], LSDA+ U [88], DMFT[89], GGA+ U [12, 44, 90].

De modo geral, o cálculo da estrutura eletrônica do YNiO_3 , usando a sistemática de investigação DFT+ U , tem sido uma das metodologias mais utilizadas em muitos trabalhos. Mais especificamente, o método GGA+ U tem garantido recentemente, conforme citado no parágrafo anterior, resultados interessantes que incluem propriedades eletrônicas (*band gap*, desproporção de carga), magnéticas (momentos magnéticos). E, em termos quantitativos, esses trabalhos mostram valores razoáveis em comparação aos resultados experimentais. Além do que, grande parte dos estudos teóricos não trazem o cálculo de propriedades ópticas do YNiO_3 na fase isolante.

Usando o formalismo GGA+ U , no capítulo 7 enfatizamos o cálculo de estrutura de bandas do YNiO_3 abordando as propriedades físicas relatadas anteriormente. De certa forma, buscamos oferecer um comparativo dos resultados calculados neste trabalho ao reportados na literatura.

3.3 $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$

Como já discutido na seção 2.2, uma das formas de controle das propriedades físicas na família de níquelados é pela variação da temperatura. Muitos óxidos de metais de transição são prestigiados por apresentar a transição metal-isolante em função da temperatura, substituição de elemento de terras raras, ou da pressão. Geralmente essas questões podem ser explicadas em função das propriedades físicas: resistividade e susceptibilidade. Isto é

observado no comportamento resistivo do material (curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$) associado à mudança de temperatura, esclarecendo a natureza metálica ou isolante. Além também de ressaltar o comportamento da susceptibilidade magnética com a variação da temperatura, na qual se observa a fase magnética do material.

Com base na discussão oferecida na seção 3, dentre os poucos óxidos niquelados que exibem comportamento resistivo puramente metálico, o LaNiO_3 se enquadra nas pretensões de estudo neste capítulo. Na figura 3.3 (a), é apresentada a sua curva resistividade $\rho(T)$ numa faixa de 1,5 a 300 K [57]. Se observa uma dependência linear crescente da resistividade com a temperatura, típico de um material metálico, não evidenciado dessa forma, transição metal-isolante. Por sua vez, a susceptibilidade $\chi(T)$ registrada na Figura 3.3 (b), medida entre 55 e 300 K, é quase constante. Não há portanto sinal de ordenamento magnético, revelando trata-se de um óxido paramagnético [91].

A Figura 3.3 (c) exhibe a curva resistividade do YNiO_3 . De acordo com Cheng *et al.*[92], $\rho(T)$ cresce dramaticamente abaixo da temperatura de transição metal-isolante ou aproximadamente 582 K[5]. Complementando as medidas de susceptibilidade citadas pela literatura sugerem um ordenamento antiferromagnético no pico observado em 150 K, conforme mostra a Figura 3.3 (d). Uma das questões interessantes nos RNiO_3 é a modificações das propriedades magnéticas e elétricas com a substituição parcial de R por elementos da mesma família.

Estudo prévio obtido em 1994 por Kawanaka, Iga e Nishihara, [56] investigou a transição de fase metal-isolante na série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. A partir de medidas de resistividade em amostras policristalinas desta série, eles estudaram a TMI aumentando a concentração de YNiO_3 . Estes resultados são mostradas na figura 3.4.

Na figura 3.4, observa-se que a resistividade reflete um comportamento puramente metálico com $x = 0$. Em baixas temperaturas $\rho(T)$ segue um aspecto quase linear. Em contrapartida, com $x = 0,05$ a resistividade aumenta significativamente indo até 300 K. De acordo com os autores, esse aumento também ocorre ligeiramente com a diminuição da temperatura abaixo de 25 K. Neste último ($x = 0,05$) é esboçado um caráter isolante, 2, 5 vezes maior em comparação com $x = 0$.

Finalmente, Kawanaka, Iga e Nishihara[56], em acordo com as medidas de resistividade em função da temperatura, foi observada uma transição metal-isolante em torno de $x = 0,05$ em temperatura ambiente no sistema $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. A resistividade é 2,5 vezes

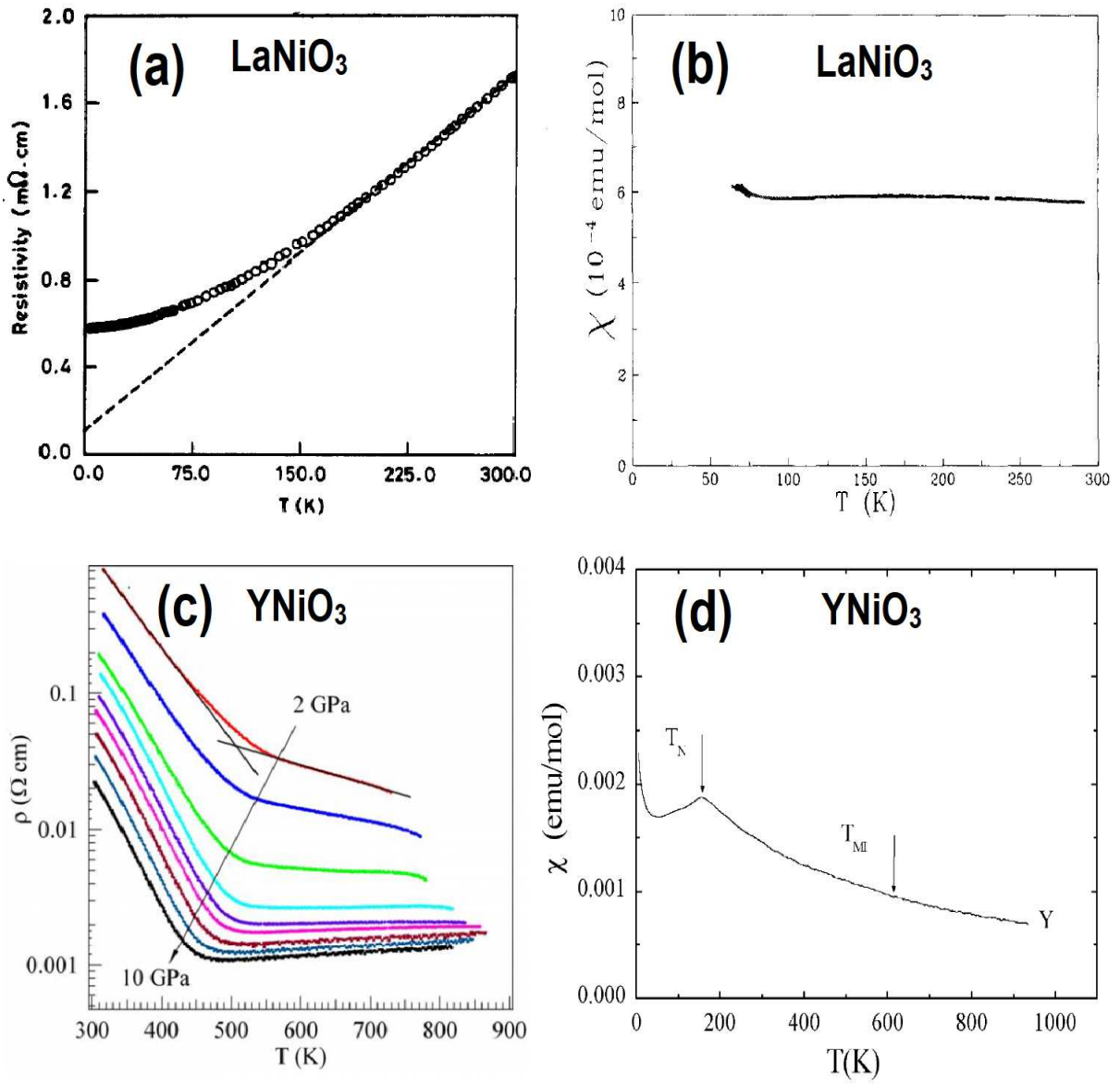


Figura 3.3: Medidas de (a) resistividade (ρ) do LaNiO_3 abaixo de 300 K. Para $T > 150$ K (ρ) varia linearmente com T . (b) susceptibilidade magnética do LaNiO_3 como função de T . (c) resistividade do YNiO_3 com crescimento abaixo de TMI, onde cada curva ρ responde a uma pressão: 2 GPa (vermelho), 3 GPa (azul), 4 GPa (vermelho)...10 GPa (preto). (d) $\chi(T)$ vs. T para YNiO_3 .

Fonte: Figuras adaptadas das refs. [57](3.4a) [91](3.4b), [92](3.4c), [91](3.4d)

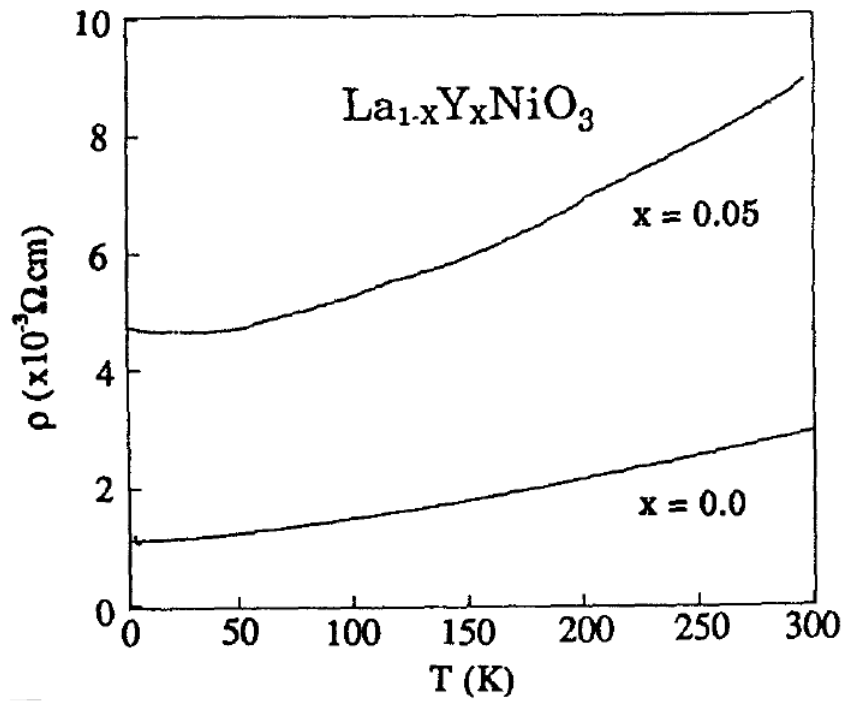


Figura 3.4: A dependência da resistividade com a temperatura em $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$.

Fonte: Figura retirada da ref. [56]

maior comparada com $x = 0$ a 300 K. Essa transição de fase metal-isolante também está sendo estudada experimentalmente em uma colaboração com a profa. Dra. Márcia Escote do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal do ABC. Nos resultados preliminares é observada uma transição de fase metal-isolante com 20% de Y por meio das medidas de resistividade. Nesta colaboração esperamos extrair mais informações acerca deste estudo. Em compensação, do ponto de vista computacional, não há registros de publicações abordando TMI nesta série. Dessa maneira, buscamos contribuir com o cálculo da estrutura eletrônica desta composição investigada por DFT+ U .

Capítulo 4

FUNDAMENTOS DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS

Conteúdo

4.1	Função Dielétrica	48
4.2	Espectroscopia de Fotoemissão	50
4.3	Espectroscopia de Absorção	52

Neste capítulo faremos uma curta descrição dos princípios fundamentais de processos ópticos a fim de discutir os resultados computacionais. Em primeiro lugar, discutiremos a função dielétrica (de estreita relação com a condutividade óptica), usada determinar o comportamento metálico ou isolante do material por meio de transições eletrônicas. Em seguida, serão revisados brevemente os resultados obtidos por técnicas de espectroscopia de fotoemissão e absorção de raios-X, no intuito de oferecer uma visão comparativa aos cálculos de estrutura de banda e ao modelo de cluster. Os trabalhos de Hüfner [93] e Yano [94] foram tomados como referência.

4.1 Função Dielétrica

A compreensão da natureza de um material (sólido) requiere informações sobre sua estrutura cristalina a partir do desempenho das propriedades ópticas. Sabe-se que a interação de um fóton com os elétrons do material podem ser descritos em termos de perturbações dependentes do tempo no estado fundamental dos estados eletrônicos [48]. As transições entre estados ocupado e desocupado são originadas pelo campo elétrico do fóton. Os espectros resultantes dessas excitações podem ser descritos como uma densidade conjunta de estados entre as bandas de valência e condução. A resposta óptica de um material ao campo eletromagnético em todos os níveis de energia pode ser descrita por meio da função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ e da condutividade óptica. A função dielétrica complexa é dado por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \text{Im } \varepsilon_2(\omega) \quad (4.1)$$

onde, $\varepsilon_1(\omega)$ e $\varepsilon_2(\omega)$ correspondem às partes real e imaginária da função dielétrica. A dispersão dos fótons incidentes pelo material está relacionada com a parte real da função dielétrica $\varepsilon_1(\omega)$, enquanto que a energia absorvida pelo material se refere a $\varepsilon_2(\omega)$. Na função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ há duas contribuições importantes, as transições intrabandas e interbandas. Transições intrabandas são características resultantes da influência apenas dos metais, e sua ausência caracteriza os isolantes, conforme apresentado na Figura 4.1.

O cálculo da parte imaginária da função dielétrica $\varepsilon_2(\omega)$ é feito a partir da contribuição das transições interbandas através dos estados ocupados para não ocupados. Este cálculo está relacionado ao autovalor de energia e à função de onda de energia, sendo estes, diretamente, o ponto de saída do cálculo da estrutura de banda. A expressão geral para o tensor dielétrico complexo é [96, 97]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int i |M|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k \quad (4.2)$$

onde, M é a matriz dipolar, i e j são os estados inicial e final respectivamente, f_i é a função de distribuição de Fermi para o i -enésimo estado, E_i é a energia do elétron no i -enésimo estado e ω é a frequência do fóton incidente. Com o auxílio da parte imaginária $\varepsilon_2(\omega)$ da função dielétrica a parte real $\varepsilon_1(\omega)$ pode ser expressa pelas transformações de

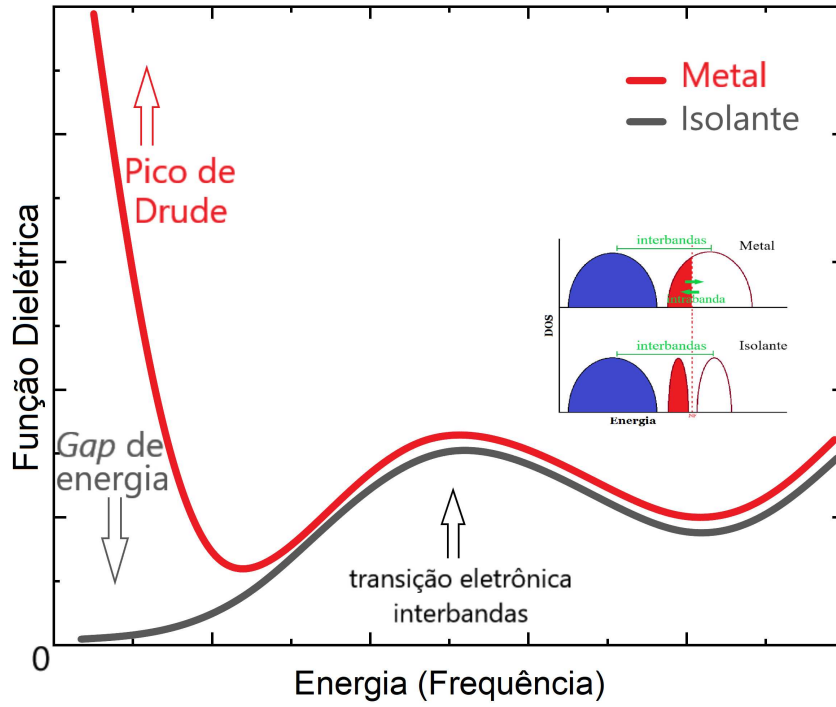


Figura 4.1: Representação genérica da parte imaginária da função dielétrica e também da condutividade óptica para metais e isolantes. Os metais são caracterizados pelo o pico de Drude, enquanto que os isolantes tem gap de energia. *inset*: Ilustração de transições eletrônicas.

Fonte: Figura Adaptada da ref. [95]

Kramers-Kronig [98] dada por

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4.3)$$

em que P denota o valor principal da integral.

A condutividade óptica $\sigma(\omega)$ também é uma ferramenta poderosa para estudar os estados eletrônicos em materiais. O termo “condutividade óptica” significa a condutividade elétrica na presença de um campo elétrico alternado. No estudo desta tese relatamos os cálculos da parte real de $\sigma(\omega)$ através da equação,

$$\text{Re } \sigma_1(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \varepsilon_2(\omega). \quad (4.4)$$

Usando a estrutura de bandas, analisamos os picos em $\text{Re } \sigma(\omega)$, que são principalmente das transições interbandas entre os estados ocupado e desocupado. Os cálculos das propriedades ópticas foram realizados com o pacote óptico implementado no *WIEN2k*.

4.2 Espectroscopia de Fotoemissão

A espectroscopia de fotoemissão (PES) foi estabelecida como uma das métodos mais importantes para estudar a estrutura eletrônica de moléculas, sólidos e superfícies [93]. A Figura (4.2) ilustra um diagrama esquemático do princípio da espectroscopia de fotoemissão. Quando um elétron no sólido absorve um fóton suficientemente alta energia $h\nu$, é emitido como fotoelétron. Da conservação de energia, a energia cinética E_{cin} do fotoelétron é escrito como

$$E_{cin} = h\nu - \phi - E_L, \quad (4.5)$$

onde E_{cin} é medido a partir do nível de vácuo (E_{vac}), ϕ é a função trabalho da amostra, e E_L é a energia de ligação medida a partir do nível de Fermi (E_F). Em experimentos reais, a energia cinética (E_{cin}) medida de E_F em vez do que E_{vac} é observado diretamente. Então, é conveniente usar

$$E_{cin} = h\nu - E_L. \quad (4.6)$$

Segundo Hüfner [93], o espectro PES é produzido por uma distribuição de energia cinética de medição de fotoelétrons que escapam do sólido através da superfície e superam o nível de vácuo E_V . A densidade de estados (DOS) $N(E)$ é obtida medindo os espectros de fotoemissão $I(E)$, que é ampliado pela largura da fonte de luz e a resolução da energia do elétron analisador. Na aproximação de um elétron, a energia de ligação é dada por

$$E_L = -\varepsilon_k. \quad (4.7)$$

com ε_k , a energia orbital de Hartree-Fock com número de onda k de Bloch medido do potencial químico. Esta relação é chamada teorema de *Koopmans*[99]. A função de onda mais simples para a qual se poderia descrever um sistema de N -elétrons em termos de apenas N orbitais de spin é um produto anti-simetrizado desses orbitais spin, chamados determinante de Slater[100], o que reforça a validade da expressão 4.7, desde que estes determinantes descrevam as funções de onda dos estados inicial e final, além de garantir que as funções de onda de um elétron não mudem com a remoção do elétron. Na aplicação

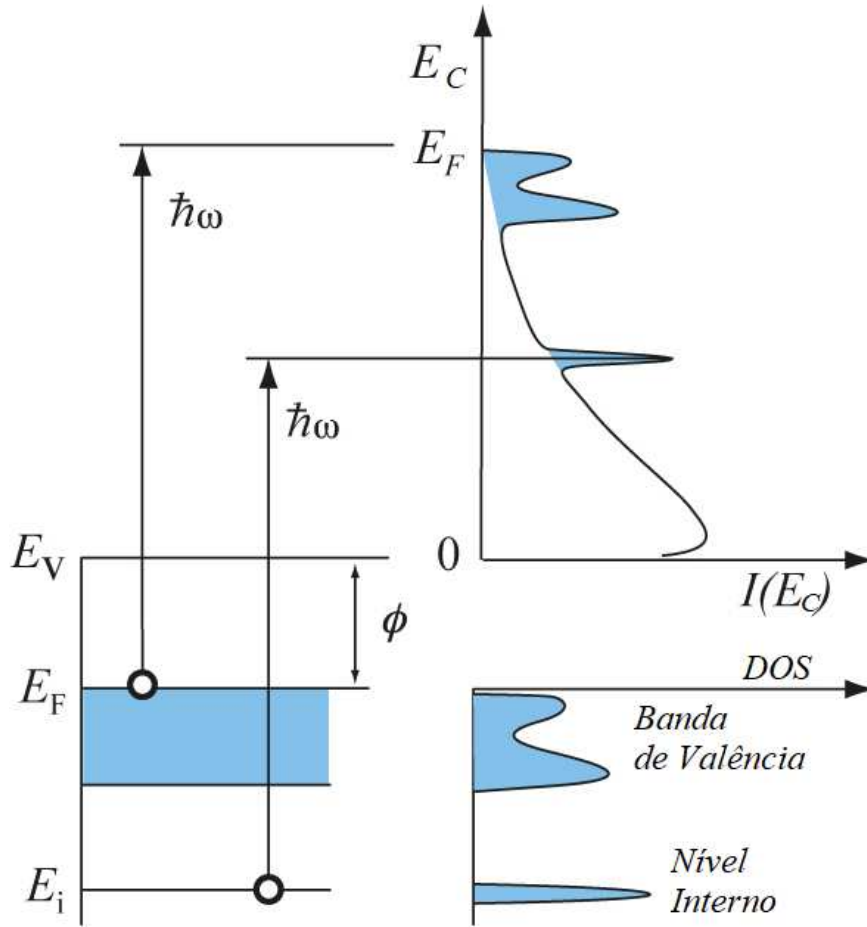


Figura 4.2: Diagrama esquemático representando a fotoemissão na superfície do metal. O diagrama mostra a correlação entre a densidade dos estados de elétrons completamente preenchidos em um corpo sólido e o espectro de fotoemissão.

Fonte: Figura Adaptada da ref. [93]

desta aproximação, o espectro de fotoemissão $I(E_L)$ é dado por:

$$I(E_L) \propto \sum_k \delta(E_L + \varepsilon_k) \propto N(-E_L). \quad (4.8)$$

Nestas condições, o espectro de fotoemissão é proporcional à densidade de estados dos estados de um elétron ocupado $N(E)$ se a validade da aproximação de um elétron for confirmada. Agora sob outra visão, trazendo à tona o efeito de correlação eletrônica, um sistema de N -elétrons não pode ser encarado como o de um elétron, e num processo (fotoemissão), considera-se a diferença de energias do estado inicial de N -elétrons (E_i^N) e final de $N - 1$ elétrons (E_f^{N-1})[100]. Disto, resulta:

$$E_L = E_f^{N-1} - E_i^N + h\nu. \quad (4.9)$$

O cálculo do espectro de fotoemissão gerado a partir da excitação de um único elétron é obtido por meio da regra de ouro de Fermi[93]:

$$I(E_L) \propto \sum_k \hbar |\langle \Psi_f^{N-1} | a_k | \Psi_i^N \rangle|^2 \delta(E_f^{N-1} - E_i^N + h\nu). \quad (4.10)$$

Esta expressão conta com o estado inicial ($|\Psi_i^N\rangle$), estado final ($\langle \Psi_f^{N-1}|$) e o operador de aniquilação (a_k) de um elétron no orbital k . No fim das contas, o espectro que vem da PES mapeia a densidade de estados ocupados (DOS) em uma estrutura de bandas. Resultados experimentais referenciados por Horiba *et al.* [68] são simulados neste trabalho usando o cálculo de estrutura de bandas e o modelo de cluster.

4.3 Espectroscopia de Absorção

A espectroscopia de absorção de raios-X é um método experimental de nível interno (núcleo), muito prestigiado no estudo da estrutura eletrônica, particularmente para compostos de metal de transição [101]. Ao contrário da PES, que sonda os estados ocupados, o XAS refere-se a sinais de estados desocupados.

Os princípios físicos são descritos, quando um elétron de caroço é excitado para um estado vazio acima do nível de Fermi ao absorver um fóton de energia $\hbar\nu$. Ou seja, os elétrons tendem a ser excitados para os estados mais baixos que estão desocupados[101]. O espectro de absorção é obtido a partir da intensidade que é proporcional ao número total de estados vazios. Para que o elétron seja ejetado e atinja o nível de Fermi, a energia do fóton ser o suficiente. O resultado é o aumento instantâneo no coeficiente de absorção (μ_E), onde este representa a borda de absorção[93]. A regra de ouro de Fermi pode ser usada para aproximar o espectro de absorção, ou à rigor, calcular a probabilidade de transição W de um estado inicial Ψ_i para um estado final estado Ψ_f de um sistema absorvendo um fóton. Segue então, a definição:

$$W = \mu_E \propto |\langle \Psi_f | \mathbf{T} | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\nu). \quad (4.11)$$

A energia total dos estados inicial e final correspondem a E_i e E_f respectivamente, e \mathbf{T} é operador transição. A função delta garante a conservação de energia.

Em outras palavras, o espectro de absorção refere-se à densidade de estados desocupados, e na aproximação de um único elétron, costuma-se ler a borda $O K$ onde um elétron de núcleo $1s$ é excitado para um estado $2p$. A Figura 4.3 representa um esquema da fotoabsorção envolvendo a excitação dos elétrons do núcleo para os estados não ocupados.

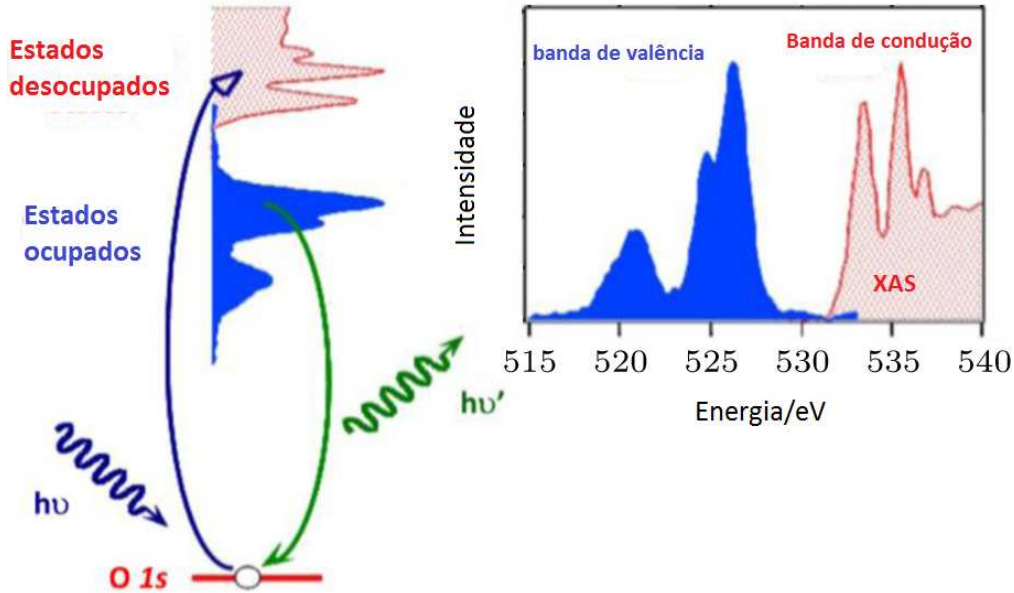


Figura 4.3: Representação esquemática do espectro de absorção. O espectro experimental é uma convolução dos níveis do caroço em forma de delta com a densidade desocupada de estados. O processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis $1s$ ou $2p$ através da absorção de raios X.

Figura Adaptada da ref. [102]

Contudo, o espectro pode ser afetado quando se tratar dos efeitos de muitos corpos, abrangendo as interações dos elétrons de valência e buraco do núcleo, e além da correlação entre elétrons de valência[101]. Esses efeitos são verificados em metais de transição onde a interpretação do espectro de XAS leva em conta configurações iônicas locais $3d^n$ e $3d^n + 1L$ [101]. Porém, essas considerações serão detalhadas cuidadosamente na seção 5.6. No primeiro capítulo de resultados desta tese, simulamos através do cálculo de estrutura e modelo de cluster, espectros experimentais de absorção de raios-X $O 1s$ contando com a referência do trabalho de Abbate *et al.* [70].

MÉTODOS TEÓRICOS E APROXIMAÇÕES

Conteúdo

5.1	Teoria do Funcional da Densidade.....	55
5.2	Aproximação do Gradiente Ganeralizado (GGA)	58
5.3	O Método (L)APW	63
5.4	Pacote Computacional <i>WIEN2k</i>	66
5.5	Otimização da Estrutura Cristalina	70
5.6	Modelo de Cluster	70
5.7	Detalhes Computacionais	73

Este capítulo traz uma abordagem sobre os métodos teóricos utilizados nos cálculos de estrutura de bandas realizados nesta tese. Numa apresentação inicial, trataremos sobre a Teria do Funcional da Densidade (DFT) enfatizando a aproximação escolhida, denominada Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA). Também apresentaremos o programa computacional *WIEN2k* com o método implementado (L)APW+lo, além do recurso de otimização estrutural usando este mesmo programa. Por fim, descreveremos de forma resumida sobre o modelo de cluster usado numa parte deste trabalho.

5.1 Teoria do Funcional da Densidade

Descrever as propriedades do estado fundamental de sólidos e moléculas usando funcionais de energia que dependem da densidade eletrônica é um dos grandes triunfos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT- *Density Functional Theory*). A ideia principal da DFT é descrever um sistema de interação através de sua densidade eletrônica e não através de sua função de onda de muitos corpos. Seu significado é reduzir os $3N$ graus de liberdade do sistema de N corpos para apenas três coordenadas espaciais através de sua densidade eletrônica. Sua base é o conhecido **teorema de Hohenberg-Kohn** [103], afirmando que a energia do estado fundamental pode ser unicamente determinada pela densidade eletrônica. Juntamente com a **aproximação de Born-Oppenheimer** [104], tornou precisos os cálculos precisos na DFT, via aproximações para o potencial chamado de troca e correlação (XC) ou *Exchange-Correlation*.

Para entender qual é a energia de troca e correlação, se faz necessário examinar primeiro o Hamiltoniano de um átomo com múltiplos elétrons. Para um átomo com múltiplos elétrons, o Hamiltoniano em unidades atômicas ($\hbar=m_e=e^2=1$) é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_a \frac{Z_a}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_a|} + \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{Z_a Z_b}{|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_b|} \quad (5.1)$$

onde massa, posição e carga do a -ésimo núcleo correspondem a M_a , R_a e Z_a respectivamente, tendo r_i e r_j como as posições dos i e j -ésimos elétrons. Na equação, o primeiro termo está relacionado à energia cinética dos elétrons seguido da energia cinética dos núcleos. Na sequência, o hamiltoniano se completa com a interação entre os elétrons (terceiro termo), interação entre os elétrons e os núcleos (quarto termo), e a interação entre os núcleos (quinto termo). No entanto, a solução para esta equação é praticamente impossível devido ao grande número de partículas interagentes. Após a introdução da aproximação de Born-Oppenheimer [104] o movimento dos elétrons e núcleos são desacoplados, considerando as posições dos núcleos como fixas devido a sua maior massa em

comparação com os elétrons. Nesse caso, a equação 5.1 pode ser simplificada como [103]:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{II} \quad (5.2)$$

com termos nomeados seguindo a interação entre os núcleos (\hat{V}_{II}), interação elétron-elétron (\hat{V}_{ee}), interação núcleo-elétron (\hat{V}_{ext}) e energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e).

De acordo o primeiro teorema de Hohenberg-Kohn [103], a interação de partículas em um sistema qualquer sob a ação de um potencial externo (\hat{V}_{ext}), fica a cargo da densidade do estado fundamental determinar este potencial. Tal teorema é justificado pelo fato de que alterações em distintos sistemas sejam concentradas num único termo do Hamiltoniano, o potencial externo. Em muitos casos na mecânica quântica, o potencial externo tem influência na função de onda do estado fundamental (ψ_0). A existência de um funcional universal para o estado fundamental dos elétrons, $E[n]$, baseado no segundo teorema de Hohenberg, torna possível com que este funcional seja equacionado em função da densidade eletrônica do estado fundamental, na forma

$$E[n] = \langle \psi_0[n] | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \psi_0[n] \rangle, \quad (5.3)$$

em que ψ_0 trata-se da função de onda do estado fundamental. Em termos da densidade, isto corresponde a

$$E[n] = \hat{T}[n] + \hat{E}_{ext}[n] + \hat{E}_{ee}[n], \quad (5.4)$$

os termos são nomeados em valores esperados da energia cinética ($\hat{T}[n]$), potencial externo (\hat{E}_{ext}) e das interações elétron-elétron (\hat{E}_{ee}). O mínimo global desse funcional está relacionado à energia exata do estado fundamental do sistema adicionado à densidade responsável por esta minimização, a densidade do estado fundamental. Para isso, é necessário minimizar a energia para chegar ao verdadeiro estado fundamental.

Para solucionar este problema, é possível recorrer à aproximação de Kohn-Sham. Porém, agora substituindo o problema de muitos corpos por um problema de partículas independentes auxiliar. Tendo assumido partículas que não interagem, seu Hamiltoniano é simplesmente,

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r), \quad (5.5)$$

resolvendo este Hamiltoniano são obtidos os orbitais,

$$\hat{H}_{KS}\psi_i = E_i\psi_i. \quad (5.6)$$

Desta forma, após a obtenção dos orbitais, a densidade pode ser obtida por

$$n(r) = \sum_i |\psi_i(r)|^2. \quad (5.7)$$

Para este sistema a energia é

$$E_{KS} = T_s[n] + \int dr V_{ext}(r)n(r) + E_H + E_{xc} \quad (5.8)$$

onde T_s é a energia cinética do sistema auxiliar que não é igual à energia cinética do sistema real. Onde T_s , V_{ext} e E_H são conhecidos e E_{xc} é o único desconhecido. Agora esse termo (E_{xc}) pode ser escrito como

$$E_{xc}[n] = E_{ee} - E_H + T[n] - T_s[n]. \quad (5.9)$$

E_H é a energia de Hartree, definida como densidade de carga estática, e assume a forma de

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{(\vec{r})n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r. \quad (5.10)$$

Os termos de troca e correlação são muito importantes para o estudo porque são as únicas incógnitas nas equações acima. Do teorema de Hohenberg-Kohn,

$$E_{xc}[n] = F[n] \quad (5.11)$$

onde $F[n]$ é o funcional da densidade do estado fundamental do sistema. Por isso, sabendo apenas a densidade do estado fundamental, é possível determinar todas as outras propriedades sobre o sistema. A troca de energia pode ser definida como a redução de energia causada pela separação espacial de dois elétrons com o mesmo spin. A energia de correlação é a energia de interação entre elétrons devido à repulsão de Coulomb e a mudança da energia cinética devido a essa interação. A energia de troca e correlação pode ser expressa como

$$E_{xc} = E_x + E_c. \quad (5.12)$$

Para calcular essas quantidades na teoria do funcional da densidade, existe uma hierarquia de aproximações que podem ser utilizadas. A aproximação do gradiente generalizado (GGA), muito popular, desempenha este papel nesta tese.

5.2 Aproximação do Gradiente Ganeralizado (GGA)

Visando resolver um problema de muitos corpos na DFT, dividir a energia total de um sistema eletrônico com diferentes contribuições, torna-se um recurso fisicamente relevante para o tratamento dessas energias separadamente. Por desconhecer o termo de energia de troca e correlação, conforme já discutido na seção anterior, há a necessidade do uso de certas aproximações com intuito de calcular este funcional.

Um grande número de aproximações com níveis variados de complexidade são propostas para o cálculo do termo troca e correlação. Para fins de justificativa na escolha da aproximação utilizada nesta teste, convém tratar a descrição da aproximação da densidade local (*LDA - Local Density Aproximation*). Nesta abordagem, um sistema de elétrons não homogêneo é considerado como localmente homogêneo. Nesse caso, a divisão do sistema é feita em volumes infinitesimais (células) com uma densidade de energia constante ρ , fazendo com que internamente nestas células, esta quantidade (densidade de energia) seja calculada semelhante a de um volume preenchido por um gás de elétrons homogêneo. Conforme ilustrado na Figura 5.1[105] o termo troca e correlação é aproximado a partir da computação dos valores da densidade eletrônica tidos particularmente nos pontos de coordenada \mathbf{r} . À vista disso, cabe integrar sobre o volume deste sistema relacionado à densidade de energia associada. Ou seja, a energia de troca e correlação nesta aproximação pode ser definida como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HOM}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.13)$$

onde ϵ_{xc}^{hom} é a energia de troca e correlação por partícula do gás de elétrons uniforme em função da densidade $\rho(\mathbf{r})$. Na prática, as contribuições de troca e correlação são tratadas

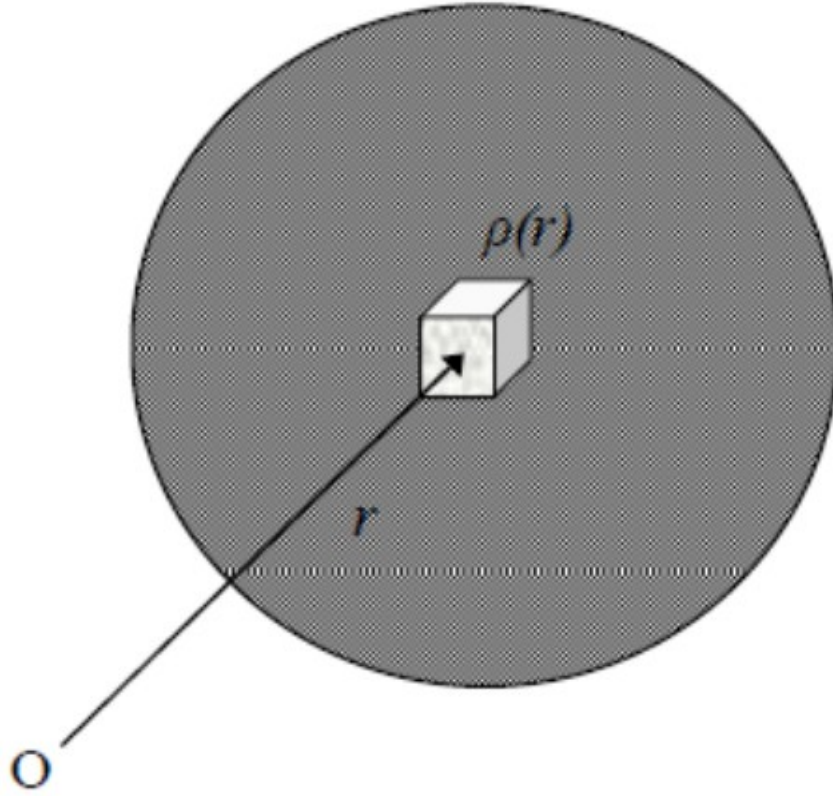


Figura 5.1: A integração da densidade de energia calculada em valores assumidos pela densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ resultando nos termos de energia local.

Figura retirada da ref. [105]

separadamente, conforme a seguinte relação:

$$\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{hom}\rho(\mathbf{r}) + \epsilon_c^{hom}\rho(\mathbf{r}). \quad (5.14)$$

Para um sistema homogêneo de gás de elétrons, a energia de troca pode ser estimada, em termos de:

$$\epsilon_x^{hom}\rho(\mathbf{r}) = -3 \left[\frac{3\rho(\mathbf{r})}{8\pi} \right]^{1/3} \quad (5.15)$$

em contrapartida, o cálculo da energia de correlação neste sistema é realizado através de métodos computacionais. Levando em consideração a polarização de spins, a LDA é estendida à aproximação da densidade de spin local (*LSDA - Local Spin Density Aproximation*), sendo a densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ separada em densidades de elétrons de spin *up* ($\uparrow \rho(\mathbf{r})$) e spin *down* ($\downarrow \rho(\mathbf{r})$). Diante disso, a densidade de spin é dada por $\epsilon_{spin}\rho(\mathbf{r}) = \uparrow \rho(\mathbf{r}) + \downarrow \rho(\mathbf{r})$. Na generalização do teorema de Hohenberg-Kohn, a energia total do sistema é reescrita como $E[\rho(\mathbf{r})] = E[\uparrow \rho(\mathbf{r})] + E[\downarrow \rho(\mathbf{r})]$. Consequentemente, o termo troca e correlação na

LSDA, é calculado a partir da seguinte expressão:

$$E_{xc}^{LSDA}[\uparrow \rho(\mathbf{r}), \downarrow \rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\uparrow \rho(\mathbf{r}), \downarrow \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.16)$$

Atribuindo as limitações da descrição local à negligência da dependência do funcional troca e correlação nas variações locais da densidade eletrônica, **aproximações de gradiente generalizado** (*GGA - Generalized Gradient Approximation*) foram introduzidas para ir além da LSDA. Muito se deve também, na falha da LSDA na descrição de sistemas que possuem elétrons de orbitais *d* ou *f* bem localizados, cuja a densidade eletrônica varia fortemente, o que impede localmente, serem mapeadas por um sistema similar de um gás homogêneo. Para corrigir esta limitação, a (GGA)[13] desenvolvida por Perdew, Burke, e Ernzerhof foi incorporada a dependência do funcional de troca e correlação no gradiente da densidade eletrônica, levando em consideração não só um volume infinitesimal como também a densidade na vizinhança, ou seja, fazendo o gradiente da densidade de carga. A forma geral (GGA) pode ser escrita como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom} \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.17)$$

onde F_{xc} é chamado de fator de aprimoramento, que é uma função da densidade de elétrons e seu gradiente. Os GGAs são frequentemente chamados de funcionais "semi-locais" devido à dependência de $\nabla \rho(\mathbf{r})$. Para muitas propriedades, por exemplo, geometrias e energias do estado fundamental de moléculas e sólidos, os GGAs podem produzir melhores resultados que os LDAs. Ao contrário da LDA, inúmeras implementações do GGA estão disponíveis. Algumas das implementações mais comuns são Perdew-Wang (PW91)[106], Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)[13, 107], Armiento-Mattsson (AM05) [108, 109] ou o PBEsol introduzido por Perdew *et al.*[110].

A popularidade, elegância e simplicidade do PBE incentivaram muitos estudos em prol de suas melhorias. A apresentação da sua construção e estrutura é tratada mais detalhadamente na referência [13]. Nesta abordagem, o termo energia de correlação tem a forma:

$$E_x^{PBE}[\uparrow \rho(\mathbf{r}), \downarrow \rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{hom} \rho(\mathbf{r}) F_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.18)$$

em que ϵ_x^{hom} é a energia de troca por partícula para um gás de elétrons homogêneo com densidade $\rho(\mathbf{r})$ e F_x^{PBE} , o fator de amplificação expresso como:

$$F_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa} \quad (5.19)$$

sendo s o gradiente de densidade reduzido equacionado como

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3}\rho^{4/3}} \quad (5.20)$$

com μ e κ constantes não-empíricas.

Por outro lado, o termo de correlação é dado por:

$$E_c^{PBE}[\uparrow\rho(\mathbf{r}), \downarrow\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \beta t^2(\mathbf{r}) + \dots] d\mathbf{r}, \quad (5.21)$$

onde β é uma constante não-empírica e t é um gradiente de densidade adimensional de expressão:

$$t = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_s\rho(\mathbf{r})}, \quad (5.22)$$

visto que $k_s = (4k_f/\pi a_0)^{1/2}$ e $a_0 = \hbar/me^2$. Este gradiente por sua vez, se reduz ao termo de correlação da LDA com $\rho(\mathbf{r})$ constante.

Na prática, os resultados calculados com PBE são determinados com auxílio dos três constantes (β, μ, κ) . Em argumentos, algumas condições tratadas em detalhes na referência [13] são atendidas para o cálculo desses parâmetros observados nas expressões acima. A obtenção da constante β foi possível com a imposição para o caso em que, no limite de altas densidades seja seguido a expansão de segunda ordem do gradiente da energia pelo termo de correlação, na direção de um sistema fracamente não-homogêneo. Com relação a μ , para obtê-lo, foi imposto que o funcional de troca e correlação reparasse a reposta linear num modelo de elétrons em interação no qual existe um fundo uniforme de carga positiva (*jellium*), assim sendo $\mu = \pi^2\beta/3$. Por sua vez, a constante κ , é fixada a partir do limite de Lieb-Oxford

$$E_{xc}[\rho] \geq \lambda_{LO} E_x^{LDA}[\rho], \quad (5.23)$$

onde nesta restrição resulta

$$\kappa = \frac{\lambda}{2^{1/3} - 1} = 0,804, \quad (5.24)$$

com $\lambda = \lambda_{LO} = 2,273$ (constante de Lieb-Oxford).

O PBEsol é uma versão revisada do PBE que foi projetada para melhorar os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica, particular de sólidos [110]. Nesta nova versão, é proposta uma nova forma de obter as constantes μ e β , com κ invariável. A partir disso, β é definido com base nas informações da energia do *jellium*, ao passo que a escolha de μ se concentra em obter a expansão de gradiente de segunda ordem da energia de troca. Os trabalhos de Perdew *et al.*[110] enfatizam que resultados para parâmetros de rede e energia de atomização dos sólidos na versão PBEsol traz em um erro menor em comparação ao PBE. Na descrição de PBEsol, serão seguidos de perto os trabalhos originais sobre PBE e PBEsol. A parte de troca do PBEsol é dado por

$$E_x^{PBEsol}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x^{hom} \rho(\mathbf{r}) F_x(s(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5.25)$$

onde o gradiente de densidade adimensional para a troca s é introduzido com

$$s = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_F \rho(\mathbf{r})} \quad e \quad k_F = (3\pi^2 \rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (5.26)$$

O fator de aprimoramento da parte de troca F_x no caso com lenta variação na densidade de elétrons ($s \rightarrow 0$) é escrito como

$$F_x = 1 + \mu s^2, \quad (5.27)$$

com μ denotando o coeficiente de gradiente efetivo [13]. A energia de correlação é dada por [110]

$$E_c^{PBEsol} = [\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \beta t^2(\mathbf{r}) \} d\mathbf{r}, \quad (5.28)$$

onde semelhante a s para a parte de troca, t é o gradiente de densidade adimensional para a correlação:

$$t = \frac{\nabla \rho(\mathbf{r})}{2k_{TF}\rho(\mathbf{r})} \quad e \quad k_{TF} = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}. \quad (5.29)$$

Finalmente, a aproximação GGA-PBEsol extrai as propriedades do cálculo da LDA e LSDA indo além das descrições destas aproximações, incluindo gradiente de densidade e melhoram os resultados calculados significativamente. No cálculo da estrutura eletrônica de um sólido, geralmente se deseja um custo computacional num baixo tempo. Há métodos reportados na literatura como LDA+DMFT (Teoria Dinâmica do Campo Médio) ou (*Dynamical Mean Field Theory*)[111] e GW [112] que são bem sofisticados com cálculos mais demorados em comparação com LDA ou GGA. Nesse sentido, se propôs a escolha por essa aproximação (GGA-PBEsol) fundamentado na questão de simplicidade e aprimoramento, aliada a um baixo custo computacional. O desempenho desta aproximação nos cálculos apresentados nesta tese, foi avaliado com o auxílio do método *LAPW* no tratamento de troca e correlação na DFT.

5.3 O Método (L)APW

Num problema que envolve a estrutura eletrônica, a solução passa por uma boa escolha de representações matemáticas em relação aos orbitais de um elétron. Indo desta direção, as equações de Kohn-Sham fornecem uma formulação de como encontrar uma solução para o funcional de Hohenberg-Kohn. No entanto, os orbitais de Kohn-Sham φ_i também precisam ser expandidos de alguma forma. Em princípio, seria possível encontrar uma solução puramente numérica, mas, na prática, a maioria das aplicações da teoria do funcional da densidade de Kohn-Sham usa até hoje uma expansão dos orbitais de Kohn-Sham φ_i nas funções de base ϕ_μ como:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \phi_\mu(\mathbf{r}), \quad (5.30)$$

sendo L indica o tamanho do conjunto de base, $c_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão e ϕ_μ a função de base adequada. Quando se trata de um sistema periódico, em geral, sólidos,

a movimentação de elétrons na rede cristalina destes sólidos são descritas pelo teorema de Bloch [46]. Sendo assim, uma vez que as funções de base estejam definidas, elas são modificadas na descrição deste teorema, ou seja,

$$\varphi_i^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^L \mathbf{c}_{\mu i}^{\mathbf{k}} \phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (5.31)$$

onde \mathbf{k} se trata de um vetor da primeira zona de Brillouin, e com as funções de Bloch $\phi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mu}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Uma escolha apropriada para o conjunto das funções de base é de extrema importância, com grande influência no custo computacional.

Ao longo dos anos, diferentes métodos foram propostos [105] na expansão das funções de base. No cálculo de estrutura eletrônica de materiais, ondas planas aumentadas e linearizadas (**LAPW - Linearized Augmented Plane Wave**) [113] está entre os métodos mais precisos para realização tal investigação. Os conceitos fundamentais desta ferramenta passam fundamentalmente pela modificação do método de ondas planas aumentadas (**APW - Augmented Plane Wave**) idealizado por Slater em 1937 [114].

A metodologia descrita pelo método APW tem como base o modelo de aproximação (*muffin-tin*) considerando um potencial cristalino real ($V(\mathbf{r})$). Na aproximação *muffin-tin* (MT) a célula unitária é dividida em duas regiões: (I) Esferas atômicas de raios R_{MT} centradas em cada sítio atômico (α) com potencial esfericamente simétrico e (II) uma região intersticial de potencial aproximadamente constante (ver Figura 5.2). Nesta divisão, duas observações são importantes: o potencial sofre grandes oscilações nas regiões próximas ao núcleo e em oposição, fora da região esférica tem mais suavidade. Por esta razão, abre-se a possibilidade da descrição dos orbitais de KS em produtos de funções radiais $u_l^{\alpha}(r_i, E)$ e angulares $Y_{lm}(\hat{r}_i)$. Nos dois tipos de regiões, diferentes conjuntos de bases são usados:

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} C_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^{\alpha}(\hat{r}_i, E) Y_{lm}(\hat{r}_i) & (\mathbf{r} \in \text{MT}) \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & (\mathbf{r} \in \text{I}) \end{cases} \quad (5.32)$$

onde V é o volume da célula unitária no espaço real, \mathbf{K} é o vetor da rede recíproca, \mathbf{k} , o vetor de onda da primeira zona de Brillouin, e $Y_{lm}(\hat{r}_i)$ que são os harmônicos esféricos. Além disto, $\mathbf{r}_i = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$, com \mathbf{r}_{α} a posição do átomo α na célula unitária, e por sua vez, $C_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ são os coeficientes de expansão, e $u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_i, E)$ é a solução da equação radial de

Schrödinger com um potencial esférico médio situado no átomo α . A determinação dos coeficientes $C_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}}$ vem da continuidade do termo radial $u_l^\alpha(\mathbf{r}_i, E)$ em função de ondas planas equivalentes na fronteira da esfera *muffin-tin*. Porém, o termo $u_l^\alpha(\mathbf{r}_i, E)$ depende da energia E , e por ser desconhecida, revela um ponto negativo do método APW. Para obter E se faz necessário conhecer o autovalor equivalente a partir da descrição adequada dos orbitais da equação de Kohn-Sham. Entretanto, isto impacta num alto custo computacional pelo o fato de exigir uma combinação de um número grande de ondas planas na representação das funções de onda, em virtude principalmente da forte oscilação do potencial nas regiões próximas do núcleo.

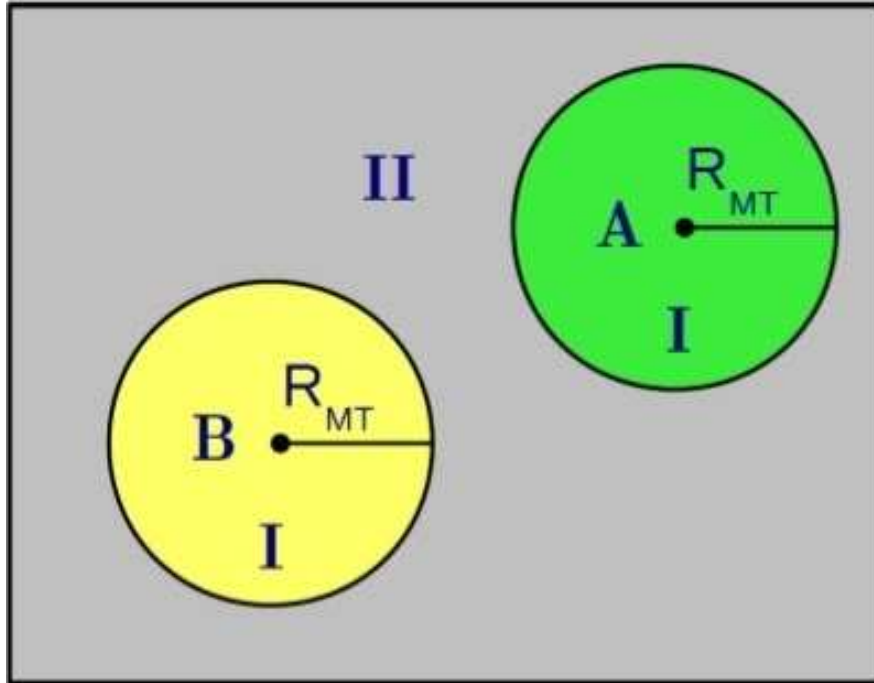


Figura 5.2: Divisão esquemática da célula unitária contendo dois tipos de átomos A e B, nas esferas de *Muffin-Tin* (I) e uma região intersticial (II).

Para superar esse problema, foram desenvolvidas versões linearizadas do método APW, onde a energia E é ajustada para um valor fixo e as funções básicas são modificadas para ganhar flexibilidade extra para cobrir uma região de energia maior em torno de sua energia de linearização. Esta linearização distingue o método LAPW. Nesta abordagem, as funções base são expandidas da mesma maneira da APW para a região intersticial, porém dentro da esfera MT, as funções base não dependem apenas de $u_l^\alpha(\mathbf{r}_i, E)$, mas

também de sua derivada $\dot{u}_l^\alpha(\mathbf{r}_i, E) \equiv \partial u_l^\alpha / \partial E$,

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} [C_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^\alpha(r_i, E_0) + B_{l,m}^{\alpha,\mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^\alpha(r_i, E)|_{E_0}] Y_{l,m}(\hat{r}_i) & (\mathbf{r} \in \text{MT}) \\ \frac{1}{\sqrt{V}} e^{(\mathbf{k}+\mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & (\mathbf{r} \in \text{I}) \end{cases} \quad (5.33)$$

O LAPW é portanto, mais flexível que o APW, pois para qualquer energia de linearização E_0 , que difere apenas ligeiramente da energia real E , a função radial u_l^α pode ser obtida por uma expansão de Taylor com série torno de uma energia fixa E_0 . Esta energia fixa, por sua vez, é própria de cada átomo α com estado de valência de mesmo índice l , indicado pela energia E_l^α . No entanto, se a energia deste estado for muita baixa, longe da energia de linearização, é vantajosa a introdução de orbitais locais (*local orbitals* - LO). Dessa forma, pode-se melhorar a precisão dos resultados, com um conjunto de funções de base adicionado para certos valores de l para um átomo em particular. Além disso, isso traz a necessidade de um conjunto de funções de base maior para tratar os estados d e f . Na equação acima, o tamanho da base de LAPW pode ser controlado pelo parâmetro $l_{\text{máx}}$, junto do $K_{\text{máx}}$ na condição $|K| \leq K_{\text{máx}}$, que correlaciona a energia de corte das ondas planas e decide o conjunto de ondas planas que compõem da base [115]. Estes dois parâmetros por meio de suas otimizações têm parcela de atuação em questão de eficiência e qualidade do cálculo, trazido pelo produto $R_{\text{MT}} \times K_{\text{máx}}$. Por fim, esta tese contou com a utilização do método (LAPW) implementado no pacote computacional *WIEN2k*.

5.4 Pacote Computacional *WIEN2k*

Todos os cálculos de DFT apresentados neste trabalho foram realizados usando o pacote de softwares *WIEN2k*, desenvolvido por P. Blaha *et al* em Viena, Áustria [116]. O pacote computacional *WIEN2k* é baseado no método $(L)APW + lo$ e foi desenvolvido principalmente para o uso em física do estado sólido. Este pacote consiste em duas etapas, a inicialização e o principal, ciclo autoconsistente. Cada etapa é composta por vários programas independentes que são vinculados, e que são responsáveis por executar tarefas que serão descritas mais adiante na Figura 5.3.

Para dar início ao cálculo é requisitado um arquivo de entrada. Este arquivo traz informações do material como: parâmetros de rede, posições atômicas e os componentes atômicos. Assim, com a preparação do arquivo de entrada, começa o processo de inicialização, onde se dá a "rodagem" dos programas:

- 1) **SETRMT** - Programa que ajudar a escolher valores de R_{MT} apropriados. Não consta no fluxograma da Figura (5.3), mas faz parte da preparação de tarefas iniciais.
- 2) **NN** - programa responsável em calcular as distâncias dos vizinhos mais próximos até um limite especificado (definido por um fator de distância f) e, portanto, ajuda a determinar os raios da esfera atômica.
- 3) **SGROUP** - Determina o grupo espacial da estrutura definida no arquivo de entrada e os grupos pontuais de cada átomo não equivalente.
- 4) **SYMMETRY** - Gera a partir de um arquivo de entrada (inalterado), as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo de pontos dos sites atômicos individuais, gera a expansão LM para o harmônicos de rede e determina as matrizes de rotação locais.
- 5) **LSTART** - Calcula as densidades eletrônicas dos átomos que serão usadas no programa *DSTART* determinando o tratamento de distintos orbitais. Dessa forma, na interação do programa é necessário especificar o valor da energia de corte, ou seja, uma energia que fará a separação dos elétrons adotados na região de valência ou na região de caroço (os elétrons mais internos dos átomos com energias abaixo da energia de corte). Logo, com a execução desses programas os dados de entrada são gerados, e a partir de uma análise destes dados, de forma manual eles podem ser modificados em acordo com as pretensões em relação ao sistema estudado. Esta alteração pode ser feita, por exemplo, no parâmetro $R_{MT} \times K_{máx}$. Habitualmente, o valor desse parâmetro quando se usa a base LAPW está entre 6 e 10.
- 6) **KGEN** - Gera uma ***k-mesh*** na parte irredutível da zona de Brillouin. Na execução desse programa, de forma interativa ele solicita um número de pontos ***k*** a ser usado no cálculo.
- 7) **DSTART** - Gera uma densidade inicial para o ciclo autoconsistente por uma superposição de densidades atômicas gerado em LSTART.

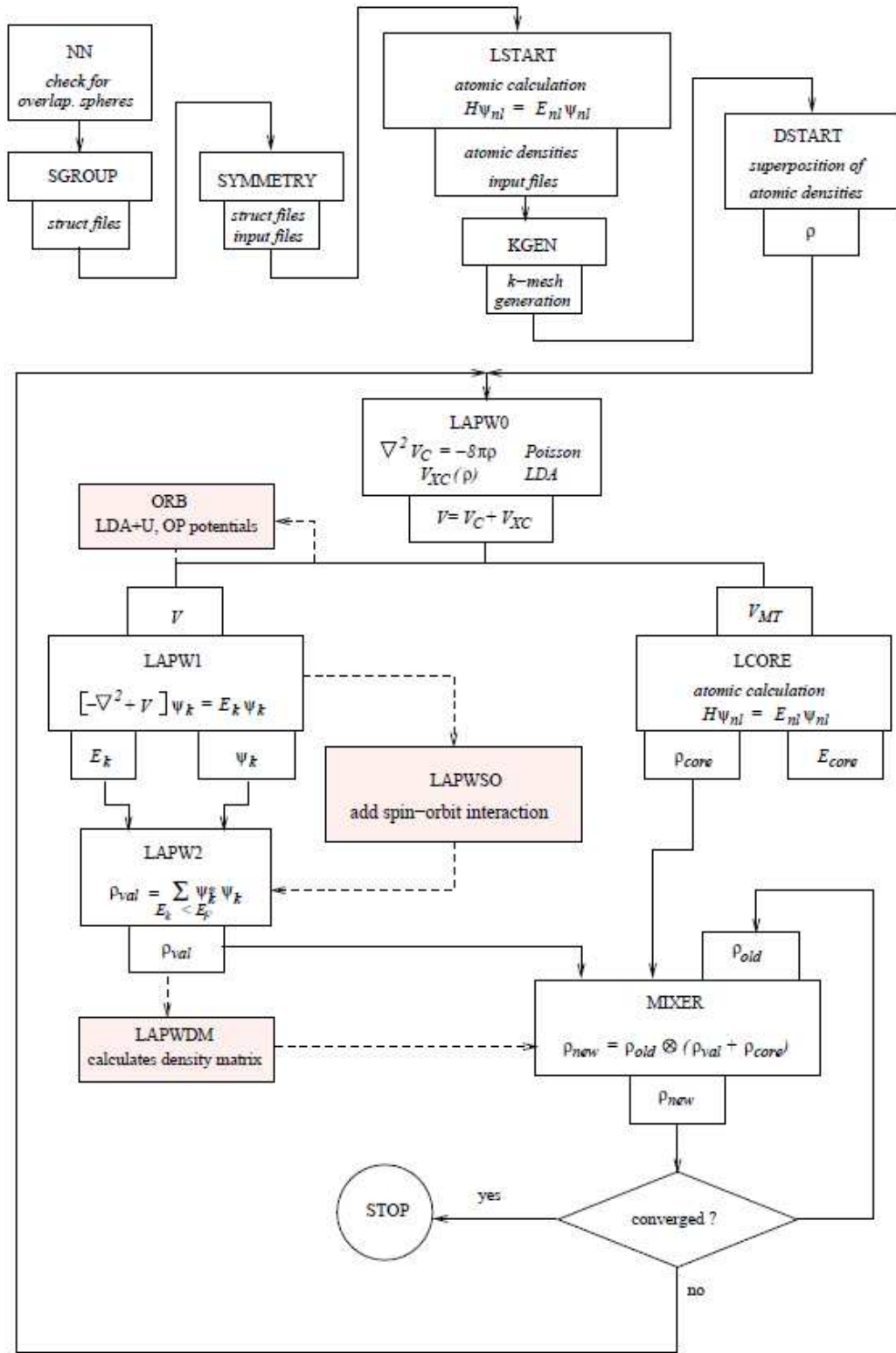
Figura 5.3: Fluxograma do Pacote computacional *WIEN2k*.

Figura retirada da ref. [116]

- 8) **INSTGEN_LAPW** - Programa que define a orientação de spin para os átomos, embora não constando no fluxograma do *WIEN2K*. A configuração de spins são

padronizadas, podendo serem escolhidas fazendo uso das *flags* **[-up]** (spins *up*), **[-dn]** (spins *down*) ou **[n]** (não-magnéticos). Além do que, há também a possibilidade de escolher diferentes orientações de spins para um átomo em específico através da *flag* **[ask]**.

- 9) **INITSO_LAPW** - Um dos programas que compõe o grupo de inicialização opcionais. Trabalha na inicialização de cálculos no acoplamento Spin-Órbita (SOC), onde os dados de entrada são utilizados no programa *LAPWSO*.

Cumprindo a etapa de inicialização com os dados de entradas já gerados, realiza-se então, o cálculo autoconsistente com base nos seguintes programas:

- 10) **LAPW0** - Gera o potencial total a partir da utilização da densidade calculada pelo *DSTART*, com a soma do potencial coulombiano e o potencial de troca e correlação.
- 11) **LAPW1** - É encarregado de calcular as bandas de valência (autovalores e autovetores) pela diagonalização do Hamiltoniano.
- 12) **LAPW2** - Calcula a energia de Fermi (energia do nível mais alto ocupado por um sistema quântico a temperatura zero) e uma nova densidade eletrônica na estrutura, integrando todos os estados ocupados e pontos *k* na primeira zona de Brillouin.
- 13) **LCORE** - Calcula os estados de caroço e as densidades de carga dos elétrons do caroço.
- 14) **MIXER** - Realiza a mistura das densidades eletrônicas de saída com as de entrada (constituídas na primeira etapa), resultando assim, numa nova densidade de carga vindo a ser usada posteriormente em mais uma iteração. Este processo é repetido até que os critérios de convergência sejam alcançados.

No final, tendo os cálculos convergidos, se torna possível extrair propriedades de estrutura eletrônica, magnéticas ou ópticas. Neste trabalho, o pacote computacional *WIEN2k* foi instalado num computador *DELL Server PowerEdge T420* possuindo 2 processadores *Intel Xeon CPU E5-2407 v2 2.40GHZ* (4 núcleos cada), com 16 GB de memória RAM ECC e 1,5 TB de HD.

5.5 Otimização da Estrutura Cristalina

Uma questão considerada no cálculo das propriedades físicas dos sólidos, é otimizar os parâmetros de rede, posições atômicas e volume (em relação à pressão) da célula unitária, que significa o mínimo de energia atingido pelo sistema. A execução de sucessivos ciclos pelo pacote (*WIEN2k*) variam as posições atômicas nas direções e sentido das forças que levam a estrutura ao estado mais próximo do equilíbrio. Em torno deste procedimento a energia total do sistema é calculada como função das constantes de rede deste material, isto é, $E_{tot} = E_{tot}(a_1, a_2, a_3)$. A minimização da função energia total em relação ao volume da célula unitária pode ser feito através da equação de estado de Birch-Murnaghan [117]:

$$E_{tot}(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \right\} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 \quad (5.34)$$

onde E_0 e V_0 é a energia e volume de equilíbrio, B_0 é o módulo volumétrico, $B'_0 = (\partial B / \partial P)_T$. Nestes termos o índice zero corresponde a valores com pressão $p = 0$.

Um dos programas que compõem o pacote *WIEN2k*, nomeado *mini-lapw*, determina as posições atômicas e busca a minimização das forças entre os núcleos atômicos. Nesta fase do cálculo, ocorre a minimização da energia total, $E_{tot}(\vec{R}_i) = E_{tot}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_N)$ do sistema eletrônico com M átomos na célula unitária. A partir do conhecimento da função $E_{tot}(\vec{R}_i)$ é possível obter a força sobre cada i -ésimo átomo pela equação: $\vec{F} = -dE^{tot}/d\vec{R}$ com a implementação do método *PORT* no pacote usado nesta tese.

5.6 Modelo de Cluster

Este modelo tem como base a estrutura eletrônica de um arranjo octaédrico regular de 6 átomos de oxigênio, estando no centro um átomo de metal de transição (MT). Conforme já mostrado na seção 2.2, neste arranjo octaédrico de simetria O_h são considerados 5 orbitais d do MT (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) que se juntam aos 3 orbitais p de cada oxigênio de caráter O $2p$ (p_x , p_y , p_z), chegando a um total de 23 orbitais atômicos em cada octaedro. Estes orbitais p por sua vez, possuem simetrias A_{1g} , T_{1g} , T_{2u} , T_{1u} , T_{2g} e

E_g [118]. No entanto, destas 6 simetrias apenas duas (T_{2g} e E_g) interagem com o íon do metal de transição, e desta maneira, dão lugar a quatro orbitais moleculares de simetrias: E_g e T_{2g} (ligantes) e T_{2g}^* e E_g^* (antiligantes) [118]. Segundo a teoria do campo cristalino, os metais de transição d são divididos energeticamente nos orbitais moleculares ligantes t_{2g} e e_g . Na Figura 5.4 representa-se os níveis de energia desta interação. Trabalhos relevantes na literatura [70, 119] reportam o uso do modelo de cluster para a investigação das propriedades físicas e estrutura eletrônica de materiais do tipo perovskita.

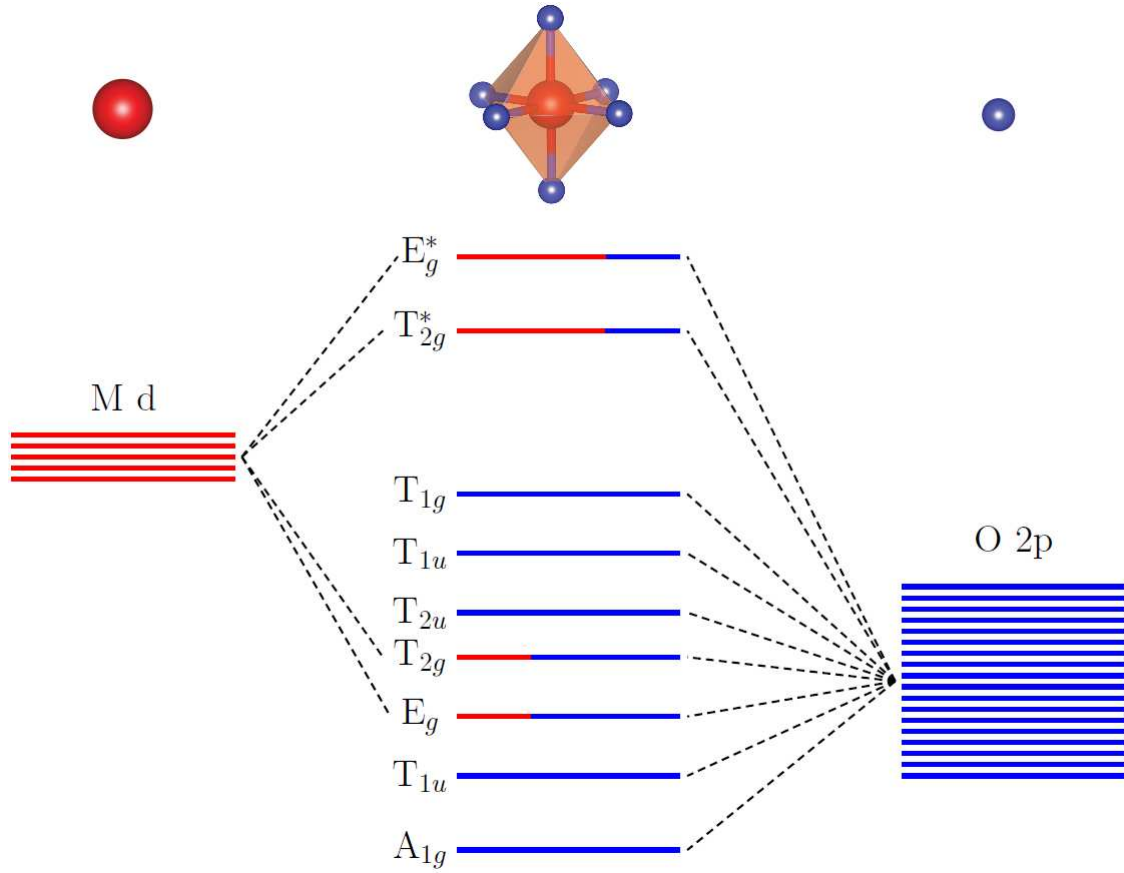


Figura 5.4: Orbitais moleculares resultantes da interação entre estados d do metal de transição (esfera vermelha) e $2p$ do octaedro de oxigênios (esfera azul), onde as cores representam o caráter de cada orbital. Apenas os orbitais com simetria E_g e T_{2g} resultam da interação $Md-O 2p$.

Figura adaptada da ref. [120]

No modelo de cluster o hamiltoniano compreende um sítio d com energia ϵ_d e um sítio local com energia de correlação de energia U , em contato com um *banho* de $O 2p$ não correlacionado com energia ϵ_p . A sobreposição entre os estados d e p é dada por um termo de hibridação T . Em linhas gerais, são consideradas apenas as principais interações locais não adicionando efeitos de dispersão de banda. Haja visto que o modelo de cluster objetiva a descrição correta das correlações eletrônicas, isto é, a interação eletrônica, o

formalismo apropriado para escrever seu hamiltoniano é a segunda quantização:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i,\sigma} (\epsilon_d - 4Dq\delta_{i,t_{2g}} + 6Dq\delta_{i,e_g}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} (U - J\delta_{\sigma,\sigma'}) \hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{d}_{i,\sigma} \hat{d}_{j,\sigma'}^\dagger \hat{d}_{j,\sigma'} + \\ & + \sum_{i,\sigma} [\epsilon_p - (pp\sigma - pp\pi)(\delta_{i,t_{2g}} - \delta_{i,e_g})] \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \sum_{i,\sigma} T_i (\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger \hat{p}_{i,\sigma} + \hat{d}_{i,\sigma} \hat{p}_{i,\sigma}^\dagger) \end{aligned} \quad (5.35)$$

onde $\hat{d}_{i,\sigma}^\dagger (\hat{p}_{i,\sigma}^\dagger)$ cria um elétron $d(p)$ em um orbital i com spin σ , e $\hat{d}_{i,\sigma} (\hat{p}_{i,\sigma})$ aniquila um elétron $d(p)$ em um orbital i com spin σ , e as somas em i e j inclui somente orbitais com simetria T_{2g} ou E_g . O primeiro termo do hamiltoniano acima, considera um valor de energia para cada elétron d (ϵ_d), em concordância com a sua simetria (T_{2g} ou E_g); No segundo termo está a energia de repulsão coulombiana U para cada par de elétrons d , tendo em consideração a troca interatômica J para pares de spins paralelos; na sequência, o terceiro termo se trata do valor de energia para cada elétron p (ϵ_p) segundo a sua simetria. Finalmente, o quarto termo se refere à hibridização entre os orbitais p e d . Para resolver o modelo de cluster é utilizado o **método de interação de configurações**[119]. A consistência do modelo está em expandir a função de onda do estado fundamental (*Ground State* - GS) além da configuração iônica (d^1), onde um ou mais elétrons dos orbitais O $2p$ são transferidos para um dos orbitais disponíveis do MT d , representado por $d^{n+1}\underline{L}$, $d^{n+2}\underline{L}$, etc, em que \underline{L} significa um buraco na banda do oxigênio. A interação entre o metal de transição e o ligando (\underline{L}), admite uma combinação linear de diferentes estados de muitas partículas:

$$\psi_{GS} = \alpha |d^2\rangle + \beta |d^3\underline{L}\rangle + \gamma |d^4\underline{L}^2\rangle + \dots \quad (5.36)$$

com a expansão podendo atingir o preenchimento máximo dos orbitais d (d^{10}). Os principais parâmetros desse modelo são listados na tabela 5.2.

Tabela 5.1: Principais parâmetros em um cluster octaédrico MTO_6 .

Parâmetro	Definição
U	Energia de repulsão Coulombiana;
$\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p + 2U$	Energia de transferência de carga necessária para transferir um elétron do orbital de O $2p$ para um orbital d ;
T_i	São integrais de transferência intra-cluster entre p e d (T_σ para orbitais E_g e T_π para orbitais T_{2g}), com: $T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma$, $T_\pi = 2pd\pi$;
$T_\sigma = \sqrt{3}pd\sigma$, $T_\pi = 2pd\pi$;	São integrais de Slater-Koster representam a sobreposição (<i>overlap</i>) entre dois orbitais p e d

Os estados excitados da distribuição eletrônica de um material carregam muitas questões inerentes à sua natureza, e essas questões podem ser elucidadas através de medidas experimentais de espectroscopia. Estas informações vão além do estado fundamental, sendo calculados os estados do nível interno (*core state*— CS), de remoção (*Removal state*— RS) ($N-1$ elétrons), bem como os estados de adição (*addition state*— AS) ($N+1$ elétrons). No modelo de cluster esses cálculos se fizeram presente na simulação dos espectros de fotoemissão, absorção de raios X e absorção óptica em colaboração com o ex-colega de grupo de pesquisa, Dr. Henrique P. Martins.

5.7 Detalhes Computacionais

Os cálculos da estrutura de banda foram realizados com o método *LAPW+lo* usando o potencial troca e correlação GGA-PBEsol implementado no pacote *WIEN2k*, conforme explicado na capítulo 5. Os parâmetros de rede e posições atômicas experimentais usadas

nos cálculos de LaNiO_3 foram apresentados na Tabela 3.1. Na integração do espaço recíproco foi usado 500 \mathbf{k} -pontos na parte irreduzível da primeira zona de Brillouin, e o critério para convergência da energia foi fixada em 10^{-6} eV. Para melhorar a eficiência dos cálculos, também foram ajustados, por exemplo, o tamanho do vetor de onda \mathbf{K} (número de ondas planas na região intersticial) e o momento angular l (número de ondas parciais nas esferas *muffin-tin*). Assim, os valores foram de $l_{\text{máx}} = 10$, e $R_{MT}K_{\text{máx}} = 7,0$ (com R_{MT} , o menor raio da esfera atômica da esfera).

O modelo de cluster consiste em um octaedro de NiO_6 e considerou-se principalmente os orbitais Ni $3d$ e O $2p$. Os principais parâmetros do modelo são a repulsão de Coulomb (U) de Ni $3d$ - Ni $3d$, e a energia de transferência de carga (Δ) O $2p$ - Ni $3d$ e a integral de transferência de O $2p$ - Ni $3d$ (T_σ). A divisão do campo cristalino $10D_q$ e a integral de transferência O $2p$ - O $2p$ (T_{pp}) também foram incluídos. Em particular, o campo cristalino do octaedro divide os níveis de Ni $3d$ em subníveis Ni t_{2g} e Ni e_g . O mesmo procedimento foi repetido para o cluster LaO_{12} e os orbitais La $5d$ e O $2p$ correspondentes. Os valores dos parâmetros fundamentais do modelo de cluster para LaNiO_3 estão listados na Tabela 5.2; estes valores foram obtidos do trabalho de Abbate *et al.*[70].

Tabela 5.2: Os principais valores usados nos cálculos do modelo de cluster NiO_6 and LaO_{12} do LaNiO_3 : a repulsão de Coulomb U $d-d$, a energia transferência de carga $p-d$ Δ , a integral de transferência $p-d$ T_σ , a divisão do campo cristalino $10Dq$, e a integral de transferência $p-p$ T_{pp}

Parâmetro	Valor (eV)	
	NiO_6	LaO_{12}
U	6,5	1,0
Δ	1,0	8,5
T_σ	1,2	1,0
$10Dq$	0,8	-2,3
T_{pp}	1,8	1,8

O modelo de cluster é resolvido usando o método de interação de configuração, e o estado fundamental é expandido em todas as possíveis configurações de transferência de carga: $3d^7$, $3d^8\bar{L}$, $3d^9\bar{L}^2$, e $3d^{10}\bar{L}^3$ [35, 70]. O Hamiltoniano foi diagonalizado e o peso espectral foi calculado usando o pacote Quanyty [14]. O espectro PES foi comparado ao peso espectral de remoção de elétrons, o espectro XAS O $1s$ foi comparado ao peso espectral de adição de elétrons O $2p$, e a função dielétrica ϵ_2 foi comparada com a função

de correlação corrente-corrente. Finalmente, o peso espectral resultante foi ampliado com um perfil *Voigt*, para simular os efeitos de ampliação e dispersão de banda.

RESULTADOS I: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ÓPTICAS DO LaNiO_3

Conteúdo

6.1	Parâmetros estruturais	77
6.2	Estrutura de bandas <i>vs</i> Modelo de cluster.....	78
6.3	Fotoemissão de banda de valência	80
6.4	Absorção de raios-X O 1s	82
6.5	Absorção óptica	83
6.6	Sumário e Conclusões	85

Neste capítulo apresentaremos o estudo da estrutura eletrônica do composto LaNiO_3 usando a estrutura de banda e o modelo de cluster. Discutiremos os resultados para a densidade de estados (DOS), o peso espectral e a função dielétrica ϵ_2 . Os cálculos são comparado a resultados de medidas de fotoemissão (PES) reportados por Horiba *et al.* [68], absorção de raios-X O 1s (XAS) Abbate *et al.*[70], bem como espectros de absorção óptica medido por Arima e Tokura [69]. Este trabalho foi publicado na revista Physics Letters A (**383**), 2952-2956 (2019), e a cópia deste artigo está disponível no apêndice A.

6.1 Parâmetros estruturais

As propriedades eletrônicas e ópticas calculadas neste capítulo, partiram da estrutura (arquivo de entrada) com parâmetros medidos experimentalmente, já apresentados na seção 3.2. A fim de avaliar estas propriedades, foi buscado inicialmente trabalhar na otimização das estruturas seguindo a discussão tratada na na seção 5.5. Em geral, essa etapa metodológica tem implicações na melhoria do custo computacional dos cálculos.

Na primeira parte desta etapa, os parâmetros de rede foram otimizados (ver Tabela 6.1. Nesse processo, realizou-se um cálculo a partir da variação do volume experimental da célula unitária em função da energia, numa janela percentual de valores. Para esta perovskita (LaNiO_3), se estabeleceu um intervalo de -8% a 8% em passos de 4% (-8%, -4%, 0%, 4% e 8%), em que se encontra o mínimo da energia total do sistema para diferentes volumes da célula unitária. Dessa forma, através das equações de estado de Murnaghan [117] foi possível traçar um gráfico com o volume da célula unitária de menor energia, ou seja, um volume de maior estabilidade estrutural. Com base nos resultados apresentados na Figura 6.1, o volume de mais estabilidade da estrutura foi otimizado com uma redução em torno de 2,85 % ($109,8 \text{ \AA}^3$) em comparação com o volume experimental ($113,02,19 \text{ \AA}^3$).

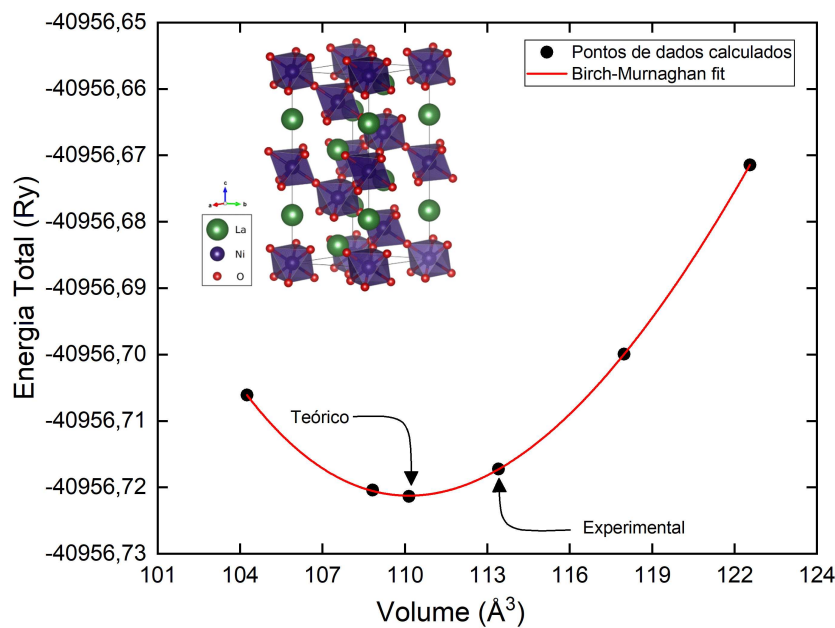


Figura 6.1: Variação calculada da otimização de energia total *versus* volume para o LaNiO_3

Tabela 6.1: Posições atômicas e parâmetros de rede estruturais relaxados dos diferentes átomos da célula unitária de LaNiO_3 (grupo espacial $R\bar{3}c$). Na relaxação foi utilizado resultados experimentais da Tabela 3.1.

Experimental				Calculado neste trabalho		
				GGA		
a [Å]	5,4573			5,26805		
b [Å]	5,4573			5,2680		
c [Å]	13,1462			12,6903		
Posições Atômicas [Å]						
Átomo	x	y	z	x	y	z
La	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250	0,250
Ni1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni2	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
O1	0,704	0,795	0,250	0,702	0,797	0,250
O2	0,295	0,204	0,750	0,297	0,202	0,750
O3	0,795	0,250	0,704	0,797	0,250	0,702

Os parâmetros de rede que caracterizam o volume mais estável tem valores: $a = b = 5,2680 \text{ Å}$ e $c = 12,6903 \text{ Å}$. De posse dos parâmetros de rede otimizados, o próximo passo foi relaxar as posições atômicas até um critério de convergência de força total de 1 mRy/bohr.

6.2 Estrutura de bandas *vs* Modelo de cluster

A Figura 6.2 compara os resultados do cálculo de estrutura de bandas e do modelo de cluster de LaNiO_3 . O painel superior apresenta a densidade de estados (DOS) a partir dos resultados da estrutura de banda, enquanto que o painel inferior mostra o peso espectral calculado do modelo de cluster. A linha tracejada com energia zero corresponde ao nível de Fermi, que separa os estados eletrônicos ocupados e não ocupados. O cálculo da estrutura de banda está de acordo com os resultados prévios [35, 75, 76], enquanto o cálculo do modelo de cluster é similar ao modelo de cluster prévios [35, 70] e aos estudos por Hartree-Fock [77].

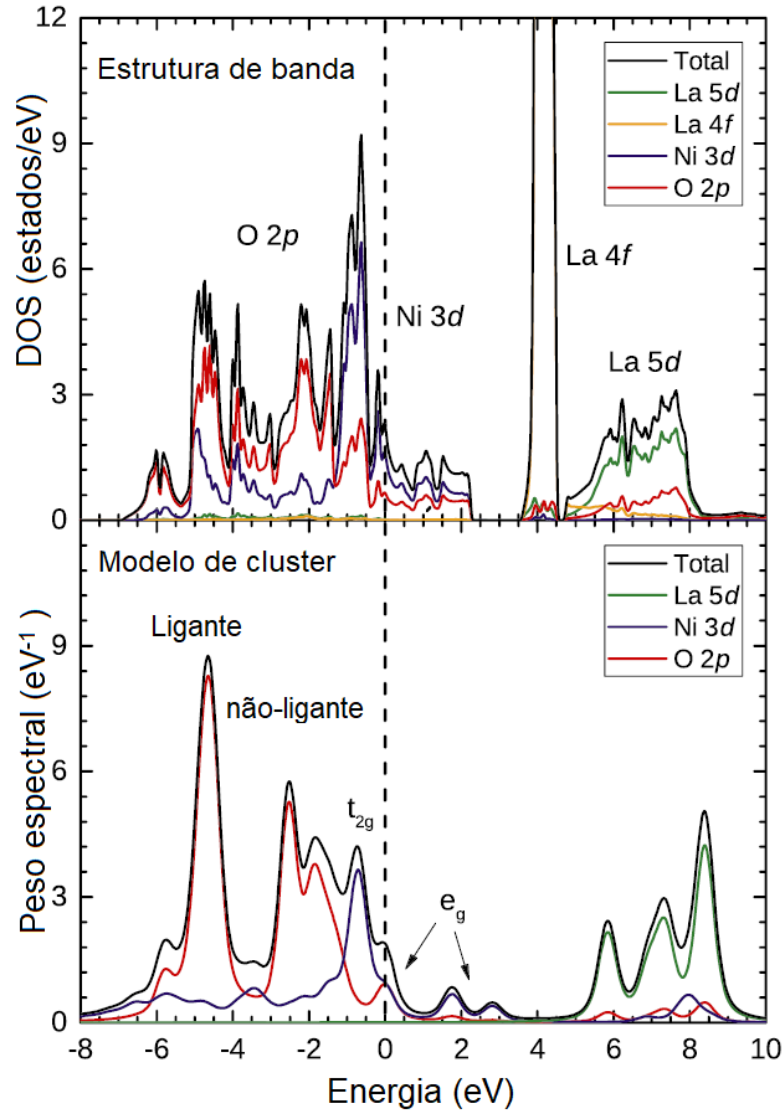


Figura 6.2: Comparação da densidade calculada dos estados DOS (painel superior) e do peso espectral (painel inferior) de LaNiO_3 separados nas principais contribuições atômicas.

A densidade de estados (DOS) de LaNiO_3 corresponde a um material paramagnético (porque não há divisão de troca entre os spins majoritários e minoritários) e solução metálica (porque a densidade dos estados é contínua além do nível de Fermi). Por outro lado, o peso espectral corresponde a um estado fundamental altamente covalente $t_{2g}^6 e_g$ (2E) de spin baixo. O peso relativo das diferentes configurações no estado fundamental são: 27% $3d^7$, 69% $3d^8 \underline{L}$, 4% $3d^9 \underline{L}^2$, e 0% $3d^{10} \underline{L}^3$ (onde \underline{L} denota um buraco na banda O 2p do ligante). A maior contribuição do estado de transferência de carga $3d^8 \underline{L}$, em comparação com o estado puramente iônico $3d^7$, indica que as flutuações de carga $p - p$ são importantes, e que o composto LaNiO_3 está no chamado regime de transferência de carga negativa [77, 121].

Os resultados da DOS de LaNiO_3 são separados nas principais contribuições atômicas: La $5d$ (La $4f$), Ni $3d$ e O $2p$. Os estados de O $2p$ aparecem principalmente na banda de valência, de -7,0 à 0,0 eV; as bandas de Ni $3d$ cruzam o nível de Fermi, de -2,0 à +2,0 eV; e os estados La $5d$ (La $4f$) mostram-se na banda de condução, de +5,0 à +8,0 eV (de +3,5 à +4,5 eV). As bandas Ni $3d$ – O $2p$ são fortemente hibridizadas de -7,0 à + 2,0 eV, enquanto os estados La $5d$ (La $4f$) são em grande parte vazios e apresentam um caráter iônico.

O peso espectral do LaNiO_3 também é separado nas principais contribuições atômicas: La $5d$, Ni $3d$ e O $2p$ (a contribuição de La $4f$ não foi considerada por simplicidade). A parte ligante O $2p$, de -6,0 à -4,0 eV, é relatada para a hibridização O $2p$ -Ni $3d$, enquanto a parte não-ligante O $2p$, de -3,0 à -1,0 eV, corresponde às interações O $2p$ -O $2p$ diretas. As bandas de Ni $3d$ além do nível de Fermi, de -1,0 à +3,0 eV, são divididas pelo campo cristalino octaédrico em t_{2g} e e_g , por exemplo, sub-bandas. Finalmente, as bandas La $5d$ estão quase todas vazias e aparecem de +5.0 à +9.0 eV.

A densidade de estados da estrutura de banda e o peso espectral do modelo de cluster de LaNiO_3 são consistentes, e a posição de energia e intensidade relativa das diferentes contribuições de La $5d$, Ni $3d$ e O $2p$ são semelhantes. A mesma correspondência foi observada na estrutura de banda e cálculos do modelo de cluster de LaCoO_3 [122], mas isso geralmente não é esperado para óxidos de metais de transição. A razão pela qual esses métodos funcionam razoavelmente bem para LaCoO_3 e LaNiO_3 não está clara no momento; mas notamos que esses compostos estão em um estado de spin baixo, o que restringe a divisão do multipletto no estado final, e o estado fundamental é dominado por flutuações de carga $p-p$, que são menos correlacionados do que as flutuações de carga $d-d$ usuais. Conclusões similares para LaCoO_3 e LaNiO_3 foram apontadas por Goodenough e Raccah[123], a principal contribuição aqui é mostrar que os cálculos estão de acordo com os espectros experimentais.

6.3 Fotoemissão de banda de valência

A Figura 6.3 apresenta o espectro de fotoemissão de raios-X da banda de valência (PES) de LaNiO_3 (painel superior); os dados experimentais foram extraídos de Horiba *et*

al.[68], e foi obtido com uma energia de fóton de $h\nu = 800$ eV. Este resultado experimental foi escolhido porque a amostra era um filme espesso e a energia de raios-X moles usada garante um espectro sensível do *bulk*. O espectro PES corresponde à remoção dos estados eletrônicos ocupados na banda de valência. A estrutura de 7,0 à 3,5 eV é atribuída aos estados ligantes O 2*p*; o aumento de 3,5 à 1,5 eV é atribuído aos estados de não-ligantes O 2*p*; e os picos de 1,5 à 0,0 eV correspondem aos estados Ni 3*d*.

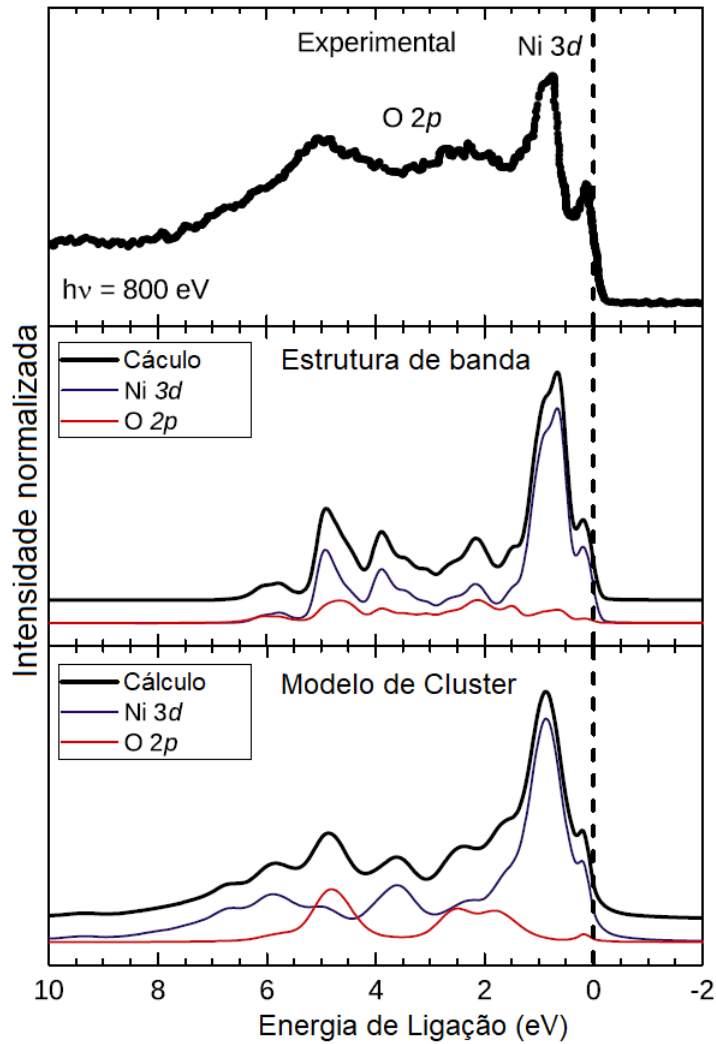


Figura 6.3: Espectro de fotoemissão de raios-X de banda de valência experimental do LaNiO_3 (painel superior) em comparado aos cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). O espectro experimental foi extraído de Horiba *et al.*, e foi obtido com uma energia de fóton de $h\nu = 800$ eV. A estrutura de banda e os cálculos do modelo de cluster são separados nas contribuições Ni 3*d* e O 2*p*.

O espectro PES experimental (painel superior) é comparado aos cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). A estrutura de banda calculada e os resultados do modelo de cluster são separados nas contribuições Ni 3*d* e O

2p. Por sua vez, essas contribuições foram pesadas pelas seções transversais de fotoemissão correspondentes para $h\nu = 800$ eV (por favor note que os efeitos dos elementos da matriz, assim como a aceitação angular do analisador, também podem desempenhar um papel aqui). Os resultados calculados estão em bom acordo com os dados experimentais e reproduzem a posição da energia e a intensidade relativa de diferentes características, incluindo a divisão dos dois picos observados na região da banda de Ni 3d. Além de que, a estrutura de banda e os resultados do modelo de cluster confirmam as atribuições das estruturas no espectro PES experimental acima. Finalmente, a interpretação das diferentes características do espectro está de acordo com Horiba *et al.*[68].

6.4 Absorção de raios-X O 1s

A Figura 6.4 mostra o espectro de absorção de raios-X O 1s (XAS) de LaNiO_3 (painel superior); os dados experimentais foram retirados de Abbate *et al.*[70]. O espectro XAS O 1s corresponde a transições para estados eletrônicos O 2p desocupados. Por sua vez, isso reflete, através da hibridização oxigênio-metal, os diferentes estados do metal na banda de condução. A característica de 528 à 531 eV é atribuída às bandas de Ni 3d, a estrutura de 532 à 538 eV é atribuída às bandas La 5d e as saliências de 539 à 550 eV correspondem às bandas Ni 4 sp. O espectro experimental XAS O 1s (painel superior) é comparado aos cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). Os estados Ni 4 sp não foram incluídos no cálculo do modelo de cluster porque eles aparecem em energias mais altas e não afetam muito as relevantes bandas Ni 3d. Os resultados calculados correspondem à densidade de estados O 2p desocupado e peso espectral, respectivamente, e foram montados em um *background* integral. Os cálculos estão em bom acordo com os dados experimentais e reproduzem a posição da energia e a intensidade relativa das diferentes características. Além do mais, os resultados calculados suportam a interpretação das características no espectro experimental XAS O 1s acima. Finalmente, a interpretação das diferentes estruturas do espectro está de acordo com Abbate *et al.*[70].

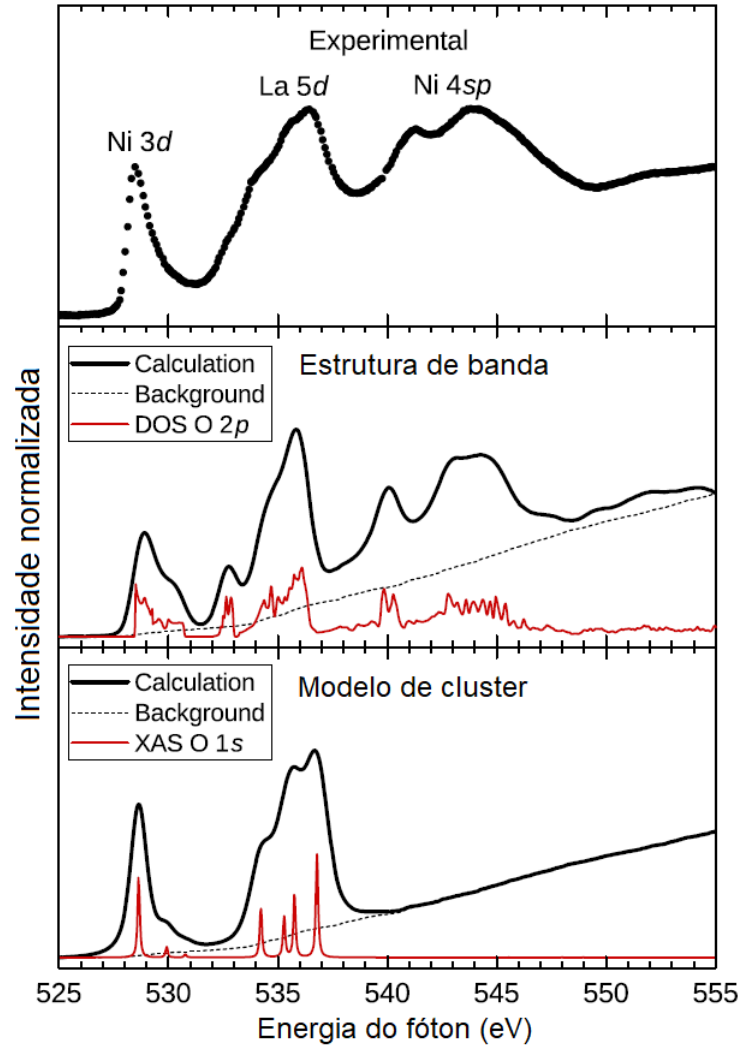


Figura 6.4: Espectro experimental de absorção de raios-X de O 1s de LaNiO_3 (painel superior) comparado com os cálculos da estrutura de banda (painel central) e modelo de cluster (painel inferior). Os dados experimentais foram retirados de Abbate *et al.*. Os resultados calculados foram montados em um *background* integral.

6.5 Absorção óptica

A Figura 6.5 exibe a parte imaginária da função dielétrica ϵ_2 do LaNiO_3 (painel superior), os dados experimentais foram adaptados de Arima e Tokura [69]. O ϵ_2 é relacionado às transições de absorção óptica da banda de valência para a banda de condução. A cauda de 0,0 à 2,0 eV é atribuída às transições intrabanda Ni 3d-Ni 3d, a região de 2,0 à 6,0 eV é concedida às transições interbanda O 2p-Ni 3d, a saliência de 6,0 à 14,0 eV corresponde às transições interbanda O 2p-La 5d, e a saliência de 14,0 à 17,0 eV é devido às transições interbandas O 2p-Ni 4sp, que não são consideradas no cálculo do modelo de cluster. As

transições intrabandas de Ni $3d$ –Ni $3d$ correspondem ao chamado pico de Drude e são uma assinatura clara do caráter metálico do LaNiO_3 .

O espectro experimental ϵ_2 (painel superior) é comparado aos cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). Os resultados calculados correspondem às transições ópticas da banda de valência para a banda de condução.

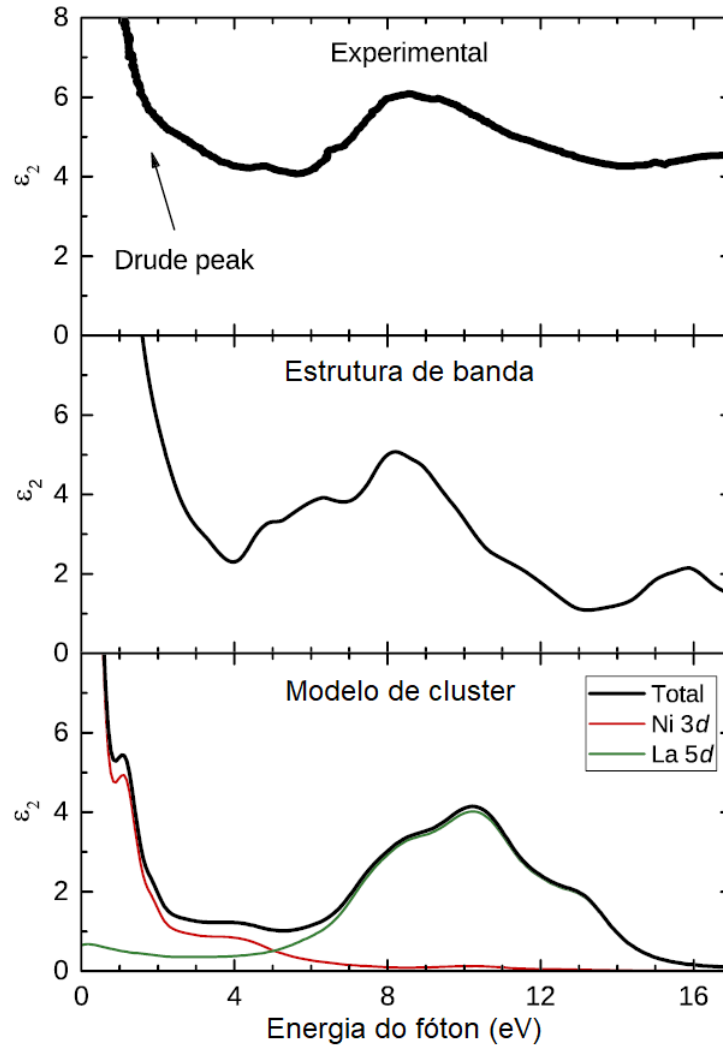


Figura 6.5: Parte imaginária experimental da função dielétrica ϵ_2 de LaNiO_3 (painel superior) comparado com os cálculos da estrutura de banda (painel central) e do modelo de cluster (painel inferior). Os dados experimentais foram adaptados de Arima e Tokura. Os resultados do modelo de cluster são separados em transições para os estados finais Ni $3d$ e La $5d$.

Os resultados calculados correspondem às transições ópticas da banda de valência para a banda de condução. O resultado do modelo de cluster é separado em transições para os estados finais Ni $3d$ e La $5d$. Os cálculos estão em bom acordo com o resultado experimental e reproduzem não apenas a assinatura metálica de Drude, mas também as transições entre bandas O $2p$ –Ni $3d$ e O $2p$ –La $5d$. Além disso, os resultados calculados

sustentam a interpretação do espectro experimental ϵ_2 acima. Finalmente, a interpretação das diferentes características do espectro está em acordo com Arima e Tokura [69].

6.6 Sumário e Conclusões

Em resumo, estudamos a estrutura eletrônica do composto LaNiO_3 usando os cálculos da estrutura de banda e modelo de cluster. Esses métodos são muito úteis e fornecem informações complementares sobre a estrutura eletrônica deste óxido: os resultados da estrutura de banda refletem a dispersão de banda e indicam que LaNiO_3 é um metal paramagnético, enquanto o cálculo do modelo de cluster considera a correlação de elétrons e prevê um estado fundamental altamente covalente de spin baixo.

Os resultados calculados foram comparados previamente à fotoemissão (PES), absorção de raios-X de O 1s (XAS) e espectros de absorção óptica. Descobrimos que a densidade calculada de estados e o peso espectral estão em bom acordo com os dados experimentais. O espectro PES corresponde aos estados ocupados O 2p e Ni 3d na banda de valência, o espectro O 1s XAS reflete os estados Ni 3d e La 5d desocupados na banda de condução e a absorção óptica exibe a assinatura metálica de Drude em baixas energias. Trabalhos adicionais seriam desejáveis para estudar a dependência angular das quasipartículas próximo ao nível de Fermi.

Finalmente, o acordo da estrutura de bandas e do cálculo do modelo de cluster com os espectros experimentais é surpreendente. Em princípio, não se esperaria tal correspondência devido às limitações dos métodos teóricos. Notamos que o composto LaNiO_3 está em um estado de spin baixo, o que restringe a divisão do multipletto no estado final, e o estado fundamental é dominado por flutuações de carga $p-p$, que são menos correlacionadas do que as flutuações de carga usuais $d-d$. Argumentamos que estas características do estado fundamental podem ser a origem da concordância inesperada neste composto. Trabalho adicional usando um cálculo de cluster estendido pode ser usado para estudar distorções estruturais e ordenação magnética.

RESULTADOS II: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, MAGNÉTICAS E ÓPTICAS DO YNiO₃

Conteúdo

7.1	Parâmetros estruturais	87
7.2	Densidade de estados	88
7.3	Condutividade óptica.....	92
7.4	Sumário e Conclusões	93

Apresentaremos neste capítulo resultados do cálculo das propriedades eletrônicas e magnéticas do YNiO₃ testando o método GGA+ U ($U = 1,5$ eV). Em termos do cálculo da estrutura de bandas esclareceremos questões particulares do estado fundamental deste composto. Faremos uma comparação quantitativa com resultados prévios experimentais envolvendo o *gap* de energia e momento magnéticos. Também, abordaremos estimativas do momento magnético calculado por modelo de cluster. Numa expectativa de comparação com a densidade de estados, o cálculo de modelo de cluster está em andamento. Na exposição de nossos resultados teóricos nos basearemos nos trabalhos de Alonso *et al.*[5] e Arima e Tokura[69].

7.1 Parâmetros estruturais

No intuito de analisar as propriedades estudadas neste capítulo, realizamos a otimização da estrutura seguindo a discussão tratada no capítulo anterior. Novamente, os parâmetros de rede foram otimizados. Realizou-se um cálculo a partir da variação do volume experimental da célula unitária em função da energia, numa janela percentual de valores. Para esta perovskita (YNiO_3), se estabeleceu uma janela de -8% a 8% em passos de 4% (-8%, -4%, 0%, 4% e 8%). Assim, possibilitou traçar um gráfico com o volume da célula unitária de menor energia, ou seja, um volume de maior estabilidade estrutural. Com base nos resultados apresentados na Figura 7.1, o volume de mais estabilidade da estrutura foi otimizado com uma redução em torno de 2,8 % ($205,98 \text{ \AA}^3$), em comparação com o volume experimental ($211,85 \text{ \AA}^3$).

Na tabela 7.1 são apresentados os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizadas da estrutura cristalina do YNiO_3 em comparação com valores experimentais. Observa-se que os resultados dos cálculos apresentados na tabela estão em bom acordo com os valores reportados por Alonso *et al.* [5].

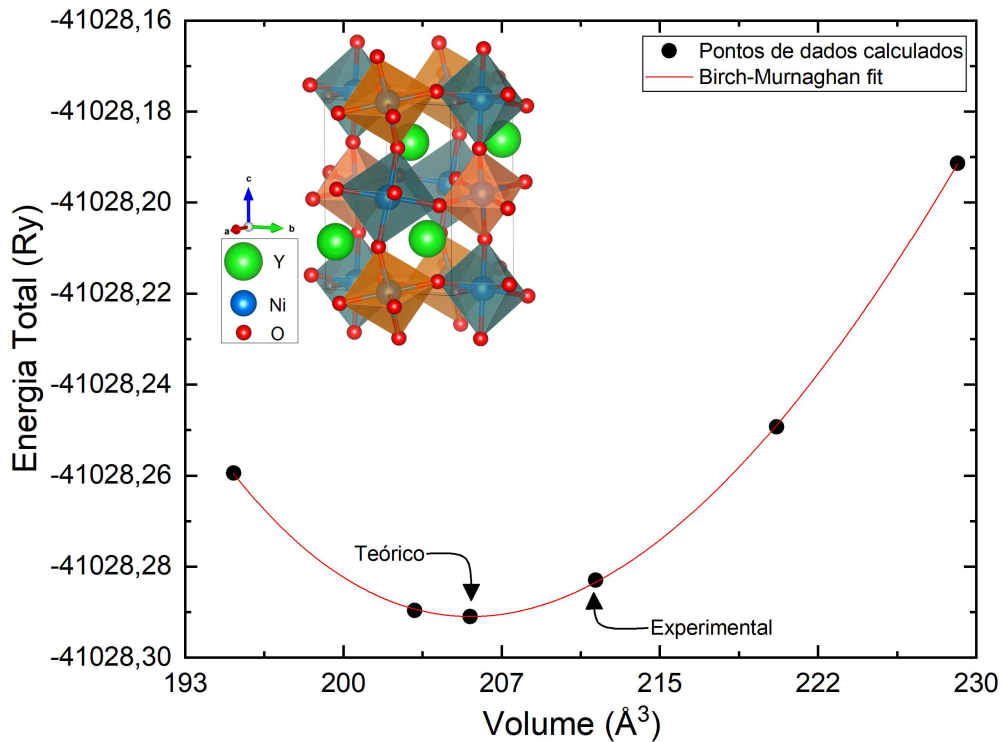


Figura 7.1: Variação calculada da otimização de energia total *versus* volume para o YNiO_3

Uma vez obtendo os parâmetros de rede otimizados, na próxima etapa é feita a relaxação das posições atômicas determinando um critério de convergência de força total de 1 mRy / bohr. A tabela 7.1 exibe os parâmetros de rede e as posições atômicas otimizadas da estrutura cristalina do YNiO_3 em comparação com valores experimentais.

Tabela 7.1: Posições atômicas e parâmetros de rede estruturais relaxados dos diferentes átomos da célula unitária de YNiO_3 (grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$). Na relaxação foi utilizado resultados experimentais da Tabela 3.2.

Experimental				Calculado neste trabalho		
				GGA+ U		
a [Å]	5,17932			5,13105		
b [Å]	5,51529			5,46389		
c [Å]	7,41656			7,34744		
Posições Atômicas [Å]						
Átomo	x	y	z	x	y	z
Y	0,9816	0,0729	0,2502	0,9796	0,0735	0,2505
Ni1	0,5	0,5	0,0	0,5	0,5	0,0
Ni2	0,5	0,0	0,5	0,5	0,0	0,5
O1	0,0998	0,4705	0,2457	0,0977	0,4729	0,2504
O2	0,6973	0,3080	0,0467	0,6942	0,3011	0,0472
O3	0,1882	0,2038	0,9465	0,1952	0,2002	0,9501

Dessa forma, na análise subsequente das propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas da composição em estudo, a otimização dos parâmetros estruturais contribuiu para a confiabilidade dos cálculos.

7.2 Densidade de estados

A Figura 7.2 mostra os resultados da densidade de estados (DOS) para uma célula unitária de YNiO_3 . Nestes resultados, a densidade de estados é separada em dois painéis afim de mostrar a desproporção de carga, a partir do desdobramento de um único sítio Ni em dois sítios cristalográficos não equivalentes[5, 80, 36]. As principais contribuições nas

DOS são das bandas Y 4d, Ni 3d (Ni1 e Ni2) e O 2p. A linha tracejada trata-se do nível de Fermi ($E_F=0$ eV), delimitando a região dos estados ocupados (ou bandas ocupadas) de energias negativas e os estados desocupados (ou bandas desocupadas) com energias positivas. As densidades de estados com setas de indicação para cima, caracterizam bandas *spins* majoritários e setas para baixo, bandas de *spins* minoritários.

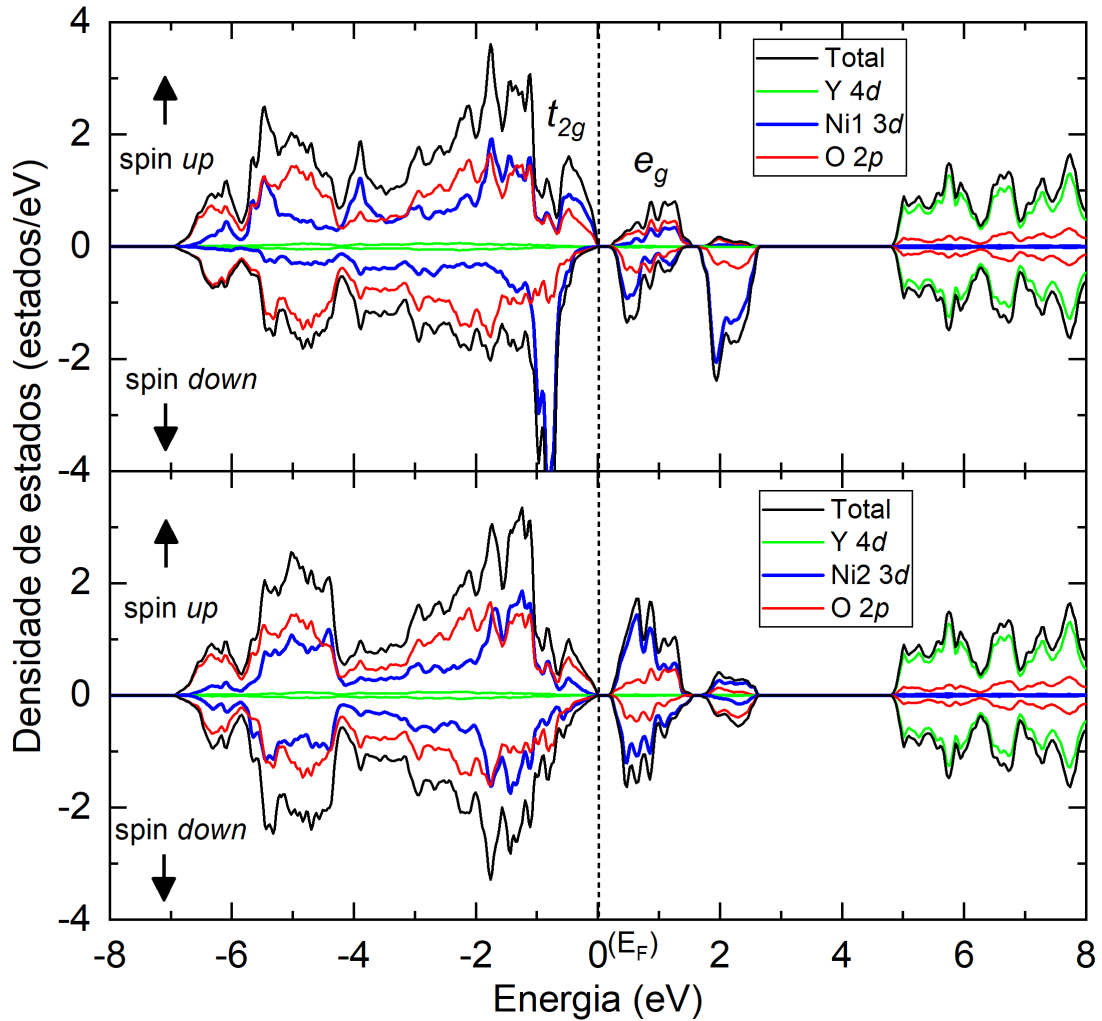


Figura 7.2: Densidades de estados (DOS) da perovskita YNiO_3 com as principais contribuições atômicas separadas em dois sítios cristalográficos diferentes de Ni: Ni1 (painel superior) e Ni2 (painel inferior). A linha tracejada (nível de Fermi) separa os estados ocupados (região de energia negativa): de *spin up* majoritários e estados desocupados (região de energia positiva): de *spin down* minoritários.

No painel superior temos, a banda de valência é dominada principalmente pelas bandas O 2p e Ni1 3d. As bandas O 2p compreendem uma faixa de energia da banda ocupada indo de -7,0 eV a 0,0 eV. As bandas Ni1 3d se destacam na região de -2 eV a $\sim 2,8$ eV, prologando-se além do nível de Fermi. Por decorrência do desdobramento do campo cristalino, esta banda (Ni1 3d) está subdivida em bandas t_{2g} e e_g . As bandas t_{2g} estão

localizadas entre -2 eV e $\sim -0,64$ eV, ao mesmo tempo que, de $\sim -0,64$ eV à $\sim 2,75$ eV ficam as bandas e_g . As bandas de Y 4d encontram-se entre $\sim 4,76$ eV e 8 eV, com forte contribuição na banda de condução. O painel inferior exibe uma DOS com as mesmas contribuições atômicas observadas na primeiro painel (superior). Entretanto, em termos das bandas Ni 3d nota-se em ambas as DOS (painéis inferior e superior) distintos picos das sub-bandas t_{2g} e e_g [44], refletindo dessa forma o efeito da desproporção de carga.

As densidades de estados apresentadas nos painéis acima, mostram características semelhantes com resultados propostos na literatura[38, 87, 44, 88]. Observando o intervalo na parte inicial das bandas de valência e condução, o *gap* de energia calculado foi de 0,247 eV, cujo valor está em boa concordância com medições experimentais de Arima e Tokura[69]. Em comparação com valores superestimados, calculados recentemente por Mercy *et al.* (GGA+*U*), Varignon *et al.* (funções de Wannier), Yamamoto e Fujiwara (LSDA+*U*) [88], torna o resultado (*gap* de energia) ainda mais interessante.

Os momentos magnéticos estimados para os íons de Ni são de $1,3\mu_B$ (Ni1) e $0,5\mu_B$ (Ni2). Eles mostram consistência em relação ao valores experimentais medidos por Alonso *et al.*[5], $1,4\mu_B$ (Ni1) e $0,7\mu_B$ (Ni2). Quantitativamente, também estimamos os valores dos momentos magnéticos via modelo de cluster duplo[40], os quais foram de $1,3\mu_B$ (Ni1) e $0,67\mu_B$ (Ni2). Novamente, o resultado de modelo de cluster duplo revela-se consistente com o cálculo de estrutura de banda e medições experimentais. Assim, pode se afirmar a configuração antiferromagnética no estado fundamental do YNiO₃ (tendo em vista interação de troca antiparalela entre os os spins majoritários e minoritários) e o caráter isolante (DOS descontínua além do nível de Fermi). A Tabela 7.2 oferece uma visão geral da comparação quantitativa.

Neste capítulo, também apresentamos a reprodução (neste trabalho) do ordenamento antiferromagnético da fase isolante do YNiO₃ numa estrutura de supercélula 2 x 1 x 2 (com 80 átomos) explorando a GGA+*U* (*U* = 1,5 eV). A configuração resultante deste ordenamento sugerido por Alonso *et al.*[5] indica a alternância de eixos antiferromagnéticos (a e b) e ferromagnéticos (c). A Figura 7.3 ilustra o ordenamento calculado. Curiosamente, nesta análise, obtivemos momentos magnéticos de $1,24\mu_B$ para Ni1 e $0\mu_B$ para Ni2, e *gap* de energia de 0,448 eV.

Logo, é de grande importância propor novos testes de conceitos teóricos que descrevem o magnetismo incomum dos niquelados e sua interação com a distorção estrutural. Junta-

Tabela 7.2: Resultados dos cálculos de momentos magnéticos e *gap* de energia do YNiO₃ usando a aproximação GGA+*U* (*U*=1,5 eV) em comparação à estimativas experimentais e teóricas.

MOMENTOS MAGNÉTICOS (μ_B)						
íon	Exp.[5]	Estimativas teóricas				
		GGA+ <i>U</i>	Modelo de cluster	Ref.[12]	Ref.[88]	Ref.[90]
Ni1 (Ni ²⁺)	1,4	1,3	1,3	1,25	1,5	1,2
Ni2 (Ni ⁴⁺)	0,7	0,5	0,67	0	0	0

GAP DE ENERGIA (eV)						
Exp.[69]						
	0,305	0,247	-	0,52	1,03	0,46

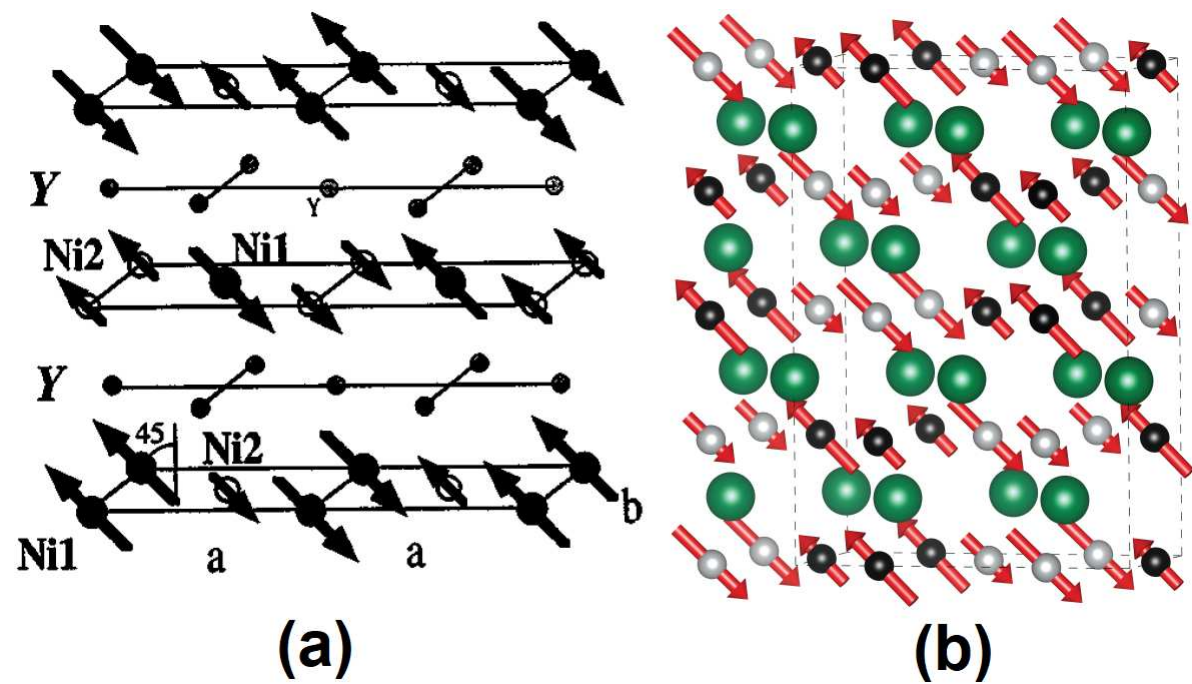


Figura 7.3: Ordenamento magnético da fase isolante da perovksita de YNiO₃ à temperatura ambiente obtido experimentalmente 7.3 (a) e ordenamento magnético calculado ilustrado 7.3 (b).

Fonte: Figura à esquerda retirada de Alonso *et al.* [5] e à direita gerada a partir do pacote VESTA [61].

mente com as diferenças encontradas para YNiO₃ em estruturas experimentais e relaxadas, também demonstra que as diferenças de energia entre os diferentes estados magnéticos são bastante sensíveis a pequenas mudanças na estrutura cristalina subjacente, indicando uma interação sutil entre magnetismo e estrutura nos níquelatos de terras raras.

7.3 Condutividade óptica

A Figura 7.4 exibe a comparação da condutividade óptica experimental (à temperatura ambiente) adaptada de Arima e Tokura [69] e o cálculo de σ de YNiO_3 . A característica de σ experimental reforça o caráter isolante de YNiO_3 apresentando um *gap* estreito de banda de 0,305 eV [69] sem a presença do pico de drude. O espectro teórico mostra uma saliência pronunciada acima de 4 eV com possível transição interbandas O $2p$ e Ni $3d$. Este espectro indica uma mudança bastante complexa na estrutura eletrônica dos niquelados com a mudança do raio iônico de R . Porém, apesar desta complexidade consideramos um bom acordo do espectro teórico com o experimental.

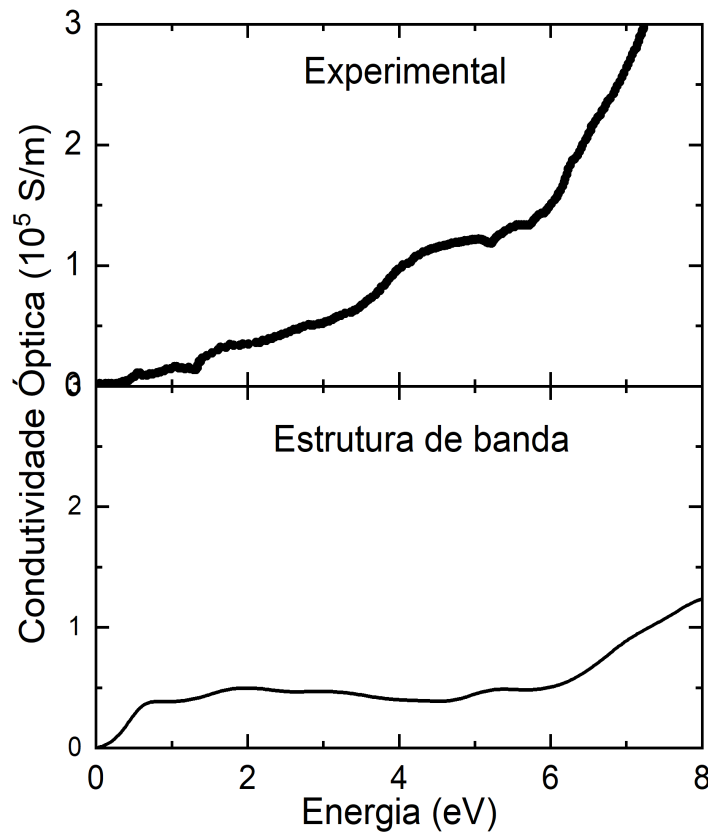


Figura 7.4: Condutividade óptica experimental extraída de Arima e Tokura comparada ao cálculo de estrutura de banda de YNiO_3 .

Desta maneira, mostra-se a capacidade da $\text{GGA}+U$ em descrever a resposta óptica deste composto, ressaltando a inexistência de trabalhos teóricos que tratam essa comparação. O conjunto de informações extraído nesta seção possibilita um estudo comparativo que será apresentado no próximo capítulo.

7.4 Sumário e Conclusões

Finalmente, nós estudamos a estrutura eletrônica da perovskita niquelada YNiO_3 aplicando o métodos $\text{GGA}+U$ e modelo de cluster. Em particular, objetivamos investigar a desproporção de carga, momentos magnéticos e *gap* de energia. Para esta investigação usamos o termo de correção de *Hubbard* ($U=1,5$ eV). Conseguimos comprovar através da DOS, a fase isolante antiferromagnética desta perovskita. Este ordenamento magnético acompanha uma desproporção de carga com o desdobramento do sítio de Ni em dois sítios inequivalentes. Esta desproporção de carga foi provada com o cálculo de dois momentos magnéticos distintos junto do *gap* de energia, que por sua vez apresenta valor próximo do *gap* experimental. Os resultados se mostram em bom acordo com os valores experimentais, além de satisfatórios em relação a estimativas teóricas. Os momentos magnéticos calculados por modelo de cluster também acompanharam a boa concordância no uso de $\text{GGA}+U$. Notamos que, a reprodução do ordenamento magnético em uma estrutura de supercélula, superestima valores, ora de *gap* de energia, ora de momentos magnéticos. Além de demandarem um alto custo computacional. O espectro teórico da condutividade óptica mostra bom acordo o resultado experimental.

RESULTADOS III: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS, MAGNÉTICAS E ÓPTICAS DA SÉRIE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$

Conteúdo

8.1	Parâmetros estruturais	95
8.2	Densidades de estados	98
8.3	Condutividade óptica.....	101
8.4	Sumário e Conclusões	102

Reportaremos neste capítulo o cálculo das propriedades eletrônicas, ópticas e Magnéticas da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0,0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$). Estes cálculos serão realizados com a aproximação $\text{GGA}+U$ ($U = 1,5$ eV). Primeiramente, estudaremos aspectos referentes à estrutura eletrônica fundamentado nos cálculos de estrutura de bandas. Paralelamente, trataremos dos ordenamentos magnético e de carga. Posteriormente, discutiremos a transição de fase metal-isolante em termos de resultados da estrutura de bandas e condutividade. Na interpretação de nossos resultados vamos considerar basicamente os resultados dos trabalhos de Kawanaka, Iga e Nishihara [56]. Por fim, faremos uma comparação com resultados experimentais da condutividade óptica.

8.1 Parâmetros estruturais

Esta seção apresenta os parâmetros estruturais da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Inicialmente, partimos dos parâmetros experimentais dos niquelados LaNiO_3 e YNiO_3 , e realizamos a interpolação destes dados. Para isso, relaxamos a estrutura cristalina a um subgrupo espacial em comum, e assim interpolamos as constantes de rede e posições atômicas. Neste estudo, foi elaborado cinco estruturas perovskitas adotando as quantidades $x = 0,0$, $x = 0,25$, $x = 0,5$, $x = 0,75$ e $x = 1,0$. Estabelecemos esta taxa de variação tomando como base o trabalho de Kawanaka, Iga e Nishihara [56]. As estruturas podem ser visualizadas na Figura 8.1. A distorção estrutural é observada com a diminuição dos ângulos Ni–O–Ni ao longo de cada composição (ver Tabela 8.1). Essa diminuição também pode ser vista no fator de tolerância (t) reforçando a distorção estrutural. Os cálculos dos fatores de tolerância das estruturas intercaladas foram feitos usando a equação $t(\text{La}(1-x)\text{Y}(x)\text{NiO}_3)$.

Tabela 8.1: Valores do ângulo (Ni–O–Ni) e fator de tolerância (t) nas estruturas cristalinas: LaNiO_3 ($x = 0$), $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$ ($x = 0,25$), $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$ ($x = 0,5$), $\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$ ($x = 0,75$) e YNiO_3 ($x = 1,0$).

Composição	Ângulo $\langle\text{Ni–O–Ni}\rangle$	Fator de tolerância (t)
LaNiO_3	$165,2^\circ$	0,9856
$\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$	$162,6^\circ$	0,9755
$\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$	$159,1^\circ$	0,9654
$\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$	$153,9^\circ$	0,9553
YNiO_3	$147,9^\circ$	0,9452

As modificações com relação ao ângulo e fator de tolerância listadas acima na tabela acima serão consideradas no cálculo da estruturas de bandas que será apresentado na seção seguinte. Estas distorções irão ajudar a compreender um dos fenômenos estudados na série de niquelados, a transição de fase metal-isolante. A evolução da estrutura eletrônica dos compostos estudados neste capítulo, trazem à tona questões intrínseca de sistemas deste tipo com forte correlação eletrônica.

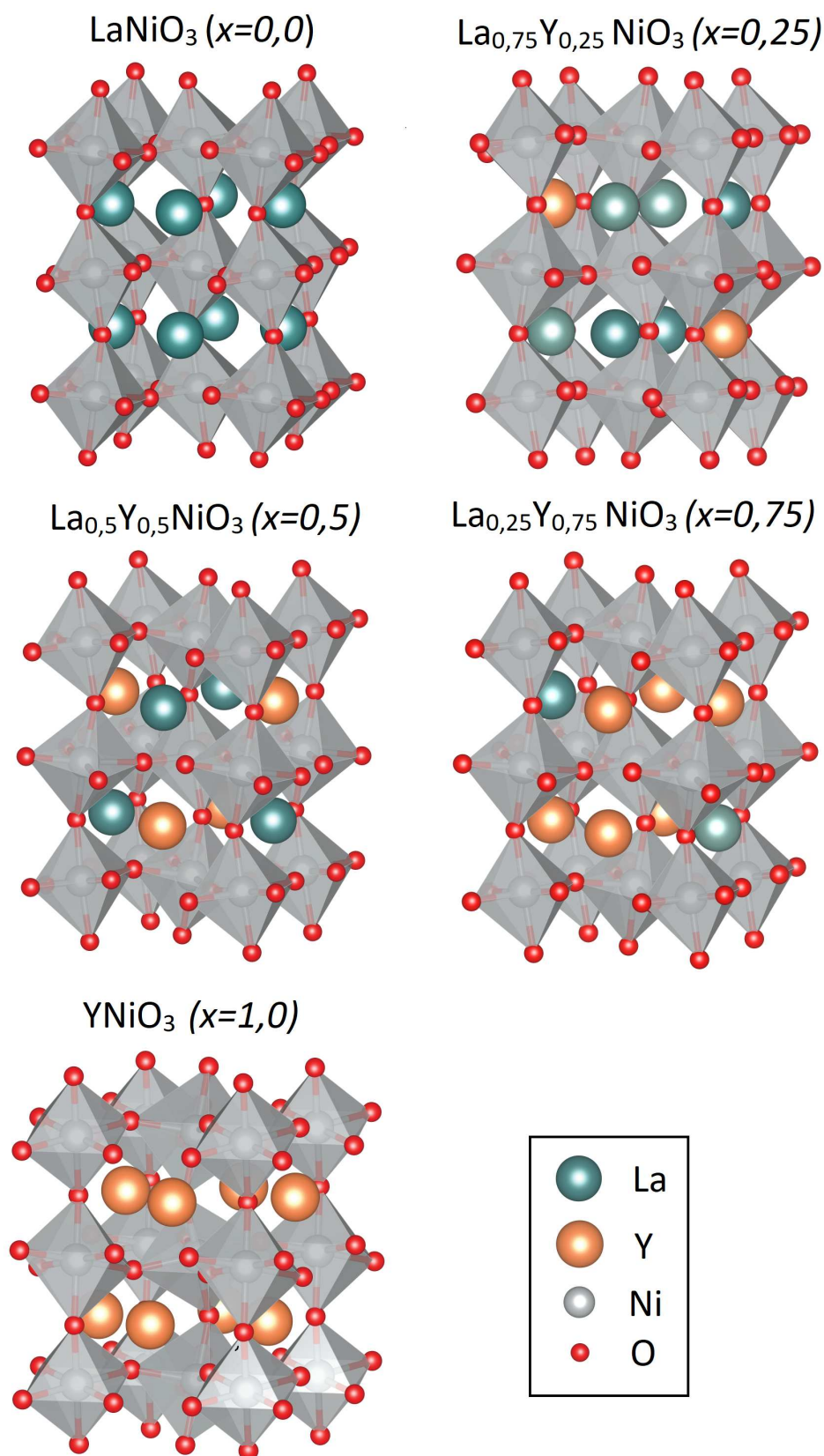


Figura 8.1: Estrutura cristalina da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ nas composições: LaNiO_3 , $\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$, $\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$ e YNiO_3 .

Tabela 8.2: Parâmetros estruturais utilizados para o cálculo de estrutura de bandas $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$: grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas.

Composição	Grupo espacial	Ângulo	Parâmetros de rede [Å]	Posições atômicas [Å]
		$\alpha; \beta; \gamma$	a ; b ; c	x ; y ; z
LaNiO_3	P-1 (1)	$90^\circ; 90^\circ; 144,215^\circ$	5,210; 5,450; 7,350	La (0,250; 0,250; 0,250) Ni (0,000; 0,000; 0,000) O1 (0,7044; 0,7956; 0,25) O2 (0,295; 0,204; 0,750) O3 (0,795; 0,250; 0,704)
$\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$	P1 (1)	$90^\circ; 90^\circ; 144,422^\circ$	5,322; 5,322; 9,287	La1 (0,000; 0,002; 0,001) La2 (0,999; 0,497; 0,498) La3 (0,498; 0,249; 0,750) Y1 (0,510; 0,764; 0,249) Ni (0,754; 0,376; 0,127) O1 (0,748; 0,874; 0,622) O2 (0,445; 0,450; 0,008)
$\text{La}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{NiO}_3$	P1 (1)	$90^\circ; 90^\circ; 144,63^\circ$	5,322; 5,322; 9,287	La1 (0,004; 0,005; 0,002) Y1 (0,500; 0,256; 0,750) Y2 (0,520; 0,764; 0,250) Ni (0,754; 0,380; 0,125) O1 (0,445; 0,445; 0,008) O2 (0,436; 0,935; 0,491)
$\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$	P1 (1)	$90^\circ; 90^\circ; 144,837^\circ$	5,185; 5,502; 7,436	La1 (0,998; 0,997; 0,000) Y1 (0,997; 0,495; 0,496) Y2 (0,501; 0,249; 0,747) Y3 (0,513; 0,761; 0,248) Ni (0,752; 0,373; 0,125) O1 (0,443; 0,438; 0,008) O2 (0,442; 0,933; 0,493)
YNiO_3	P1(2)	$90^\circ; 90^\circ; 145,045^\circ$	5,179; 5,515 ; 7,4165	Y (0,981; 0,072; 0,250) Ni1 (0,500; 0,500; 0,000) Ni2 (0,500; 0,000; 0,500) O1 (0,099; 0,470; 0,245) O2 (0,966; 0,308; 0,046) O3 (0,188; 0,203; 0,946)

8.2 Densidades de estados

Os resultados a seguir trazem o cálculo da densidade de estados da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ à temperatura ambiente. Na interpretação de nossos resultados vamos considerar particularmente o artigo de Kawanaka, Iga e Nishihara[56]. Estudamos a estrutura eletrônica de cada composto utilizando o GGA+ U ($U=1,5$ eV), já que este método nos ofereceu um bom acordo dos momentos magnéticos e *gap* de energia no capítulo 7 junto ao dados experimentais.

A Figura 8.2 mostra as densidade de estados calculadas para as estequiometrias $x = 0,00; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$ organizadas em cinco painéis. A linha vertical pontilhada a 0 eV representa o nível de Fermi. Na região de energias negativas (banda de valência) estão as bandas (estados) ocupadas, enquanto na região de energias positivas (banda de condução) estão as bandas desocupadas. No eixo vertical, a região superior é denominada bandas majoritárias (spin *up* – seta para cima) e a inferior estão bandas minoritárias (spin *down* – seta para baixo). Vamos discutir esta seção em concordância com o método de controle de largura de banda descrito no capítulo 2 (seção 2.2).

No painel 1 ($x=0$) temos a DOS do LaNiO_3 . Reforçando a explicação fornecida no capítulo 6, a DOS revela um composto paramagnético com a ausência da divisão de troca entre os spins majoritários e minoritários e a continuidade ao longo do nível de Fermi caracteriza uma solução metálica. Observando toda faixa de energia as principais contribuições são das bandas: La $5d$ (La $4f$), Ni $3d$ e O $2p$. As bandas O $2p$ aparecem principalmente na banda de valência, de $-7,0$ à $0,0$ eV: as bandas de Ni $3d$ cruzam o nível de Fermi, de $-2,0$ à $+2,0$ eV; e as bandas La $5d$ (La $4f$) mostram-se na banda de condução, de $+5,0$ à $+8,0$ eV (de $+3,5$ à $+4,5$ eV). As bandas Ni $3d$ – O $2p$ são fortemente hibridizadas de $-7,0$ à $+2,0$ eV, enquanto as bandas La $5d$ (La $4f$) são em grande parte vazios e apresentam um caráter iônico. As bandas de Ni $3d$ além do nível de Fermi, de $-1,0$ à $+3,0$ eV, são divididas em sub-bandas pelo campo cristalino octaédrico em t_{2g} e e_g . A DOS no painel 2 ($x=0,25$) tem a adição do parâmetro U . Com o efeito de U , há um *gap* de energia de $0,262$ eV e uma divisão de troca ou antissimetria entre os spins majoritários e minoritários. Isto sinaliza uma composição antiferromagnética, e o espaçamento entre as bandas Ni $3d$ aponta uma solução isolante. Na banda de valência

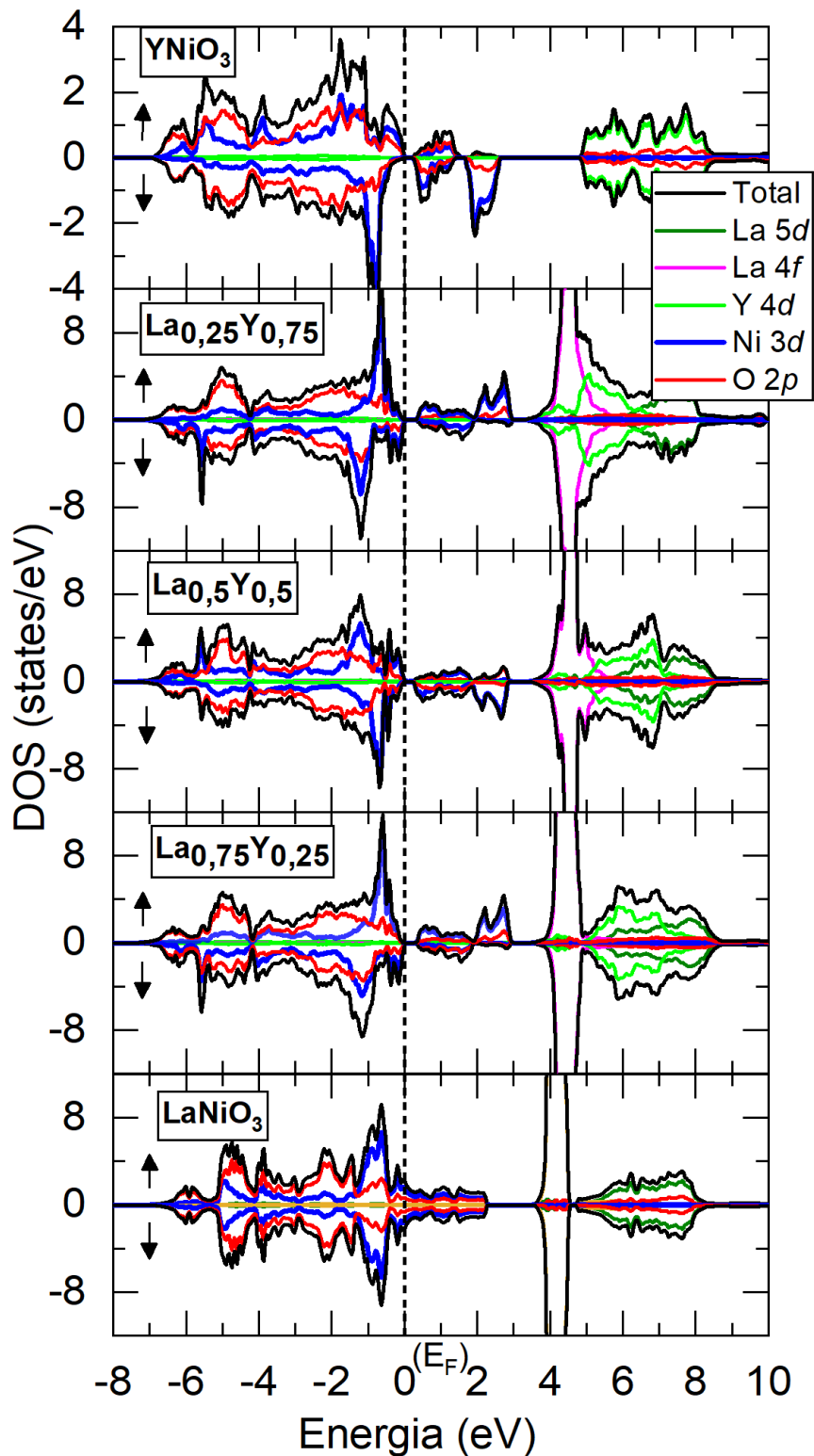


Figura 8.2: Densidades de estados (DOS) das composições perovskita com as principais contribuições atômicas separadas em: painel 1 (LaNiO_3), painel 2 ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), painel 3 ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), painel 4 ($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e painel 5 (YNiO_3). A linha vertical sólida (nível de Fermi) separa os bandas ocupadas (região de energia negativa): de *spin up* majoritários e bandas desocupadas (região de energia positiva): de *spin down* minoritários.

temos as contribuições das bandas O 2p (de -7,0 à 0,0 eV): sub-bandas t_{2g} (de -2,0 à 0,0 eV) de Ni 3d. A banda de condução conta com as contribuições das bandas La 5d (de +5,0 à +8,0 eV): La 4f (de +4,13 à +4,72); sub-bandas e_g (de 0,0 à 3,0) e a nova contribuição da banda Y 4d (de +5,0 à +7,0). A divisão das bandas t_{2g} e_g predomina na região de -2,0 à +3,0 eV. Cabe destacar a assinatura da desproporção de carga do Ni 3d em que foram calculados os momentos magnéticos $1,1\mu_B$ (Ni1) e $0,03\mu_B$ (Ni2). Nos painéis 3 ($x = 0,5$), 4 ($x = 0,75$) e 5 ($x = 1,0$) notamos uma DOS com predomínio do aspecto antiferromagnético, solução isolante (com o *gap* de energia) e a desproporção da carga. Os momentos magnéticos e *gap* de energia estimados (ver Tabela 8.3) mostram uma tendência de aumento, embora os compostos $\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$ e YNiO_3 estejam numa faixa de *gap* de energia abaixo dessa tendência.

Tabela 8.3: Cálculos de momentos magnéticos e *gap* de energia da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ usando a aproximação GGA+ U ($U=1,5$ eV). Nas quantidades $x = 0$ (LaNiO_3), $x = 0,25$ ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), $x = 0,5$ ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), $x = 0,75$ ($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e $x = 1,0$ (YNiO_3).

MOMENTOS MAGNÉTICOS(μ_B)					
íon	LaNiO_3	$\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$	$\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$	YNiO_3
Ni1	0,0	1,1	1,12	1,14	1,3
Ni2	0,0	0,03	0,04	0,04	0,5
GAP DE ENERGIA (eV)					
	0,0	0,262	0,213	0,280	0,247

Finalmente, com a substituição química completa atingindo 100 % de Y, temos os momentos magnéticos próximos dos valores experimentais. Observando a Tabela 8.1 na seção 8.1, verifica-se a diminuição dos ângulos Ni–O–Ni com o aumento da taxa de Y. Isto pode estar afetando diretamente na redução da largura das bandas ao passo que a covalência das bandas Ni 3d-O 2p diminui. Além também de frisar a alteração do fator de tolerância em cada composto.

8.3 Condutividade óptica

Nesta seção trazemos o cálculo da condutividade óptica (σ) da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ usando a mesma taxa de substituição adotada na seção anterior. Este termo “condutividade óptica” reflete a condutividade elétrica dos compostos estudados neste capítulo. Estes resultados serão discutidos na Figura 8.3 como função do gráfico da parte real calculada de σ . Esta Figura exhibe resultados teóricos divididos em cinco painéis.

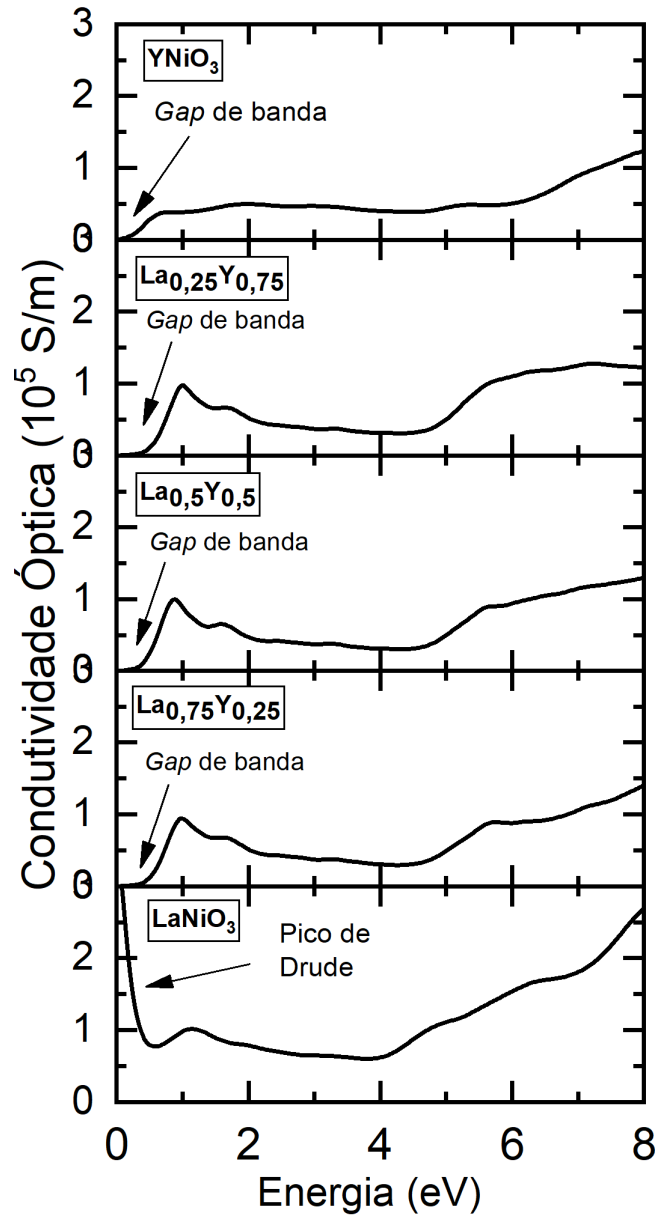


Figura 8.3: Condutividade óptica calculada da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$: painel 1 (LaNiO_3), painel 2 ($\text{La}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{NiO}_3$), painel 3 ($\text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}\text{NiO}_3$), painel 4 ($\text{La}_{0,25}\text{Y}_{0,75}\text{NiO}_3$) e painel 5 (YNiO_3).

No painel 1 ($x=0$) consta a condutividade óptica de LaNiO_3 . De acordo com Misra e Kundu [124], abaixo de 1 eV notamos a evidência do pico de Drude, que é uma típica assinatura metálica. Acima de 1 eV temos possivelmente transições interbandas, por exemplo, nos picos situados em $\sim 1,5$ eV (transições eletrônicas interbandas de Ni 3d para O 2p) e em $\sim 4,6$ eV (transições eletrônicas interbandas de Ni 3d para La para 4f e La para 5d)[69]. Entretanto, a ocorrência do *gap* de banda e a queda do pico de Drude a partir 25% de Y, define o caráter isolante nesta composição. Esse comportamento se estende até $x=1,0$ (painel 5). Isto mostra uma transição metal-isolante. Nossos resultados teóricos se apoiam em medidas experimentais de resistividade em função da temperatura realizadas por Kawanaka, Iga e Nishihara[56]. Neste trabalho, os autores comprovam a transição de fase metal-isolante em temperatura ambiente com a quantidade de 5% de Y. Recentemente, em colaboração com a prof. Dra. Márcia Escote da UFABC, medições experimentais de resistividade foram realizadas nesta mesma série onde a transição de fase metal-isolante ocorreu na substituição de 20% de Y. É importante frisar a inexistência de trabalhos experimentais que reportam a condutividade óptica para as estequiometrias centrais desta série, e à vista disso não possibilitou a comparação.

8.4 Sumário e Conclusões

Finalmente, neste capítulo estudamos as propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas da série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ por meio de cálculos computacionais usando GGA+ U ($U=1,5$ eV). Além disso, enfatizamos a investigação da transição de fase metal-isolante fundamentada no controle de largura de banda. De forma sistemática realizamos os cálculos nas estequiometrias $x=0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,0$. A estrutura cristalina de cada composição foi otimizada para um mínimo de energia.

Nesta série destacamos a comparação a resultados prévios de condutividade óptica, transição de fase metal-isolante. A densidade de estados em $x=0$ (LaNiO_3) indica uma solução metálica paramagnética, mesmo com a adição de U . Com o aumento da substituição a partir de $x=0,25$, a DOS caracteriza um caráter isolante antiferromagnético com a abertura de *gap*. Este caráter se estende a quantidades superiores chegando a $x=1$ (YNiO_3). Os ordenamentos magnético e de carga foram outras características confirma-

das nas composições acima de $x = 0$ a separação da banda Ni $3d$ em dois sítios distintos Ni1 e Ni2.

Examinando o aumento da taxa de substituição de La por Y relatamos a transição de fase metal-isolante. Este fenômeno foi estudado com base no controle de largura de banda. Nesse caso, esta redução da largura de banda a partir de $x = 0,25$ pode estar relacionada ao aumento da distorção estrutural seguido da diminuição do ângulo Ni–O–Ni. Além também da parcela do efeito do parâmetro de *Hubbard* (U) provocando a redução da interação covalente entre as bandas Ni $3d$ e O $2p$ ocasionando o *gap* de banda.

Este *gap* de energia foi observado no cálculo da condutividade óptica. O pico de Drude revelou o caráter metálico com $x = 0$ (LaNiO_3), já previsto segundo Arima e Tokura [69]. A partir de $x = 0,25$ notamos a queda deste pico. Dessa forma, as composições seguintes foram classificadas como isolantes. Estes resultados são consistentes em relação ao trabalhos experimentais de Kawanaka, Iga e Nishihara[56] e de nossa colaboradora prof. Dra. Márcia Escote. O primeiro revela a transição de fase metal-isolante com $x = 0,05$ de Y, e a segunda com $x = 0,2$ de Y. Nota-se que o cálculo da condutividade óptica das estequiometrias centrais agregam valor à informação da transição de fase metal-isolante nos niquelados.

CONCLUSÕES GERAIS

Na utilização da aproximação GGA realizamos um estudo teórico acerca de propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas em termos da transição de fase metal-isolante na série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$. Este estudo foi baseado na Teoria do Funcional da Densidade implementada no programa computacional *WIEN2k*. No presente estudo três abordagens foram tomadas: (1) Investigação da estrutura eletrônica da composição LaNiO_3 usando os cálculos de estrutura de bandas e modelo de cluster. (2) Estudar a estrutura eletrônica da perovskita níquel YNiO_3 examinando os ordenamento magnético e carga através do cálculo de estrutura de bandas e modelo de cluster. (3) Propor o cálculo de estrutura de bandas da transição de fase metal-isolante na série $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ no intervalo $0 \leq x \leq 1$.

- 1) Os métodos GGA e modelo de cluster se mostraram bastante promissores em relação à informações complementares da estrutura eletrônica do LaNiO_3 . A dispersão de banda indica um composto metálico e paramagnético. Notamos um ótimo acordo com dados experimentais de fotoemissão (PES), absorção de raios-X de O 1s (XAS) e espectros de absorção óptica. Nesta última comparação frisamos comprovação do caráter com o acentuado pico de Drude.
- 2) Aplicando o método GGA com a adição do parâmetro de *Hubbard* ($U = 1,5 \text{ eV}$), conseguimos descrever as propriedades eletrônicas e magnéticas do composto YNiO_3 . Em termos do cálculo da estrutura de bandas notamos a desproporção de carga da banda Ni $3d$ em dois sítios inequivalentes denominados Ni^{12+} e Ni^{24+} . Os momentos magnéticos estimados: $1,3\mu_B$ (Ni1) e $0,5\mu_B$ (Ni2), mostram o bom acordo com medições experimentais e teóricos. Estas peculiaridades são típicas do estado fundamental

isolante (antiferromagnético) à temperatura ambiente. O *gap* de energia calculado de valor 0,175 eV pode ser considerado como bom, comparado com a estimativa experimental. Uma vez que, outros estudos teóricos usando supércelulas, por exemplo, obiveram valores superestimados.

- 3) Para o sistema $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ notamos a transição metal-isolante a partir de 25% de Y por meio do método do controle de largura de banda. Percebemos a redução do ângulo Ni–O–Ni (de $165,2^\circ$ para $147,9^\circ$) com o aumento de x . Combinando o efeito de U reduzindo interação covalente das bandas Ni 3d e O 2p, a distorção dos octaedros NiO_6 temos a redução da largura de banda com *gap* de energia. Além disso, o cálculo de estrutura de bandas apresentou o ordenamento magnético e de carga, previsto para a substituição química final $x=1$. A condutividade óptica calculada deu consistência à transição do caráter metálico para o isolante de acordo com Kawanaka, Iga e Nishihara *et al.* [56]. A contribuição do pico de Drude surge em baixa energia com $x=0$ e desaparece para as composições seguintes. Isto nos possibilitou uma comparação qualitativa dos resultados de σ dos extremos desta série (LaNiO_3 e YNiO_3) à medidas experimentais reportados por Arima e Tokura [69]. Destacamos a concordância com a assinatura do pico de Drude à baixas energias e a ausência do mesmo com o *gap* de banda.

Finalmente, a combinação dos resultados garantem a capacidade das abordagens GGA (+ U) e modelo de cluster em prever aspectos particulares da série niquelada estudada nesta tese. Isto se soma ao baixo custo computacional dos cálculos usando a aproximação GGA em relação à métodos computacionais mais avançados. Espera-se, além de tudo, que estes resultados possam ser usados como referência para futuras investigações.

Referências Bibliográficas

- [1] Bednorz, J.G and Müller, K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189–193 (1986).
- [2] Ramirez, A. P. Colossal magnetoresistance. *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 8171–8199 (1997).
- [3] Tokura, Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics* **69**, 797–851 (2006).
- [4] Demazeau, G., Marbeuf, A., Pouchard, M. and Hagenmuller, P. Sur une série de composés oxygènes du nickel trivalent dérivés de la perovskite. *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 582–589 (1971).
- [5] Alonso, J.A., García-Muñoz, J.L., Fernández-Díaz, M.T., Aranda, M.A.G., Martínez-Lope, M.J. and Casais, M.T. Charge Disproportionation in $RNiO_3$ Perovskites: Simultaneous metal-insulator and structural transition in $YNiO_3$. *Physical Review Letters* **82**, 3871 (1999).
- [6] Park, H., Millis, A.J and Marianetti, C.A. Site-selective Mott transition in rare-earth-element nickelates. *Physical Review Letters* **109**, 156402 (2012).
- [7] Johnston, S., Mukherjee, A., Elfimov, I., Berciu, M. and Sawatzky, George A. Charge disproportionation without charge transfer in the rare-earth-element nickelates as a possible mechanism for the metal-insulator transition. *Physical Review Letters* **112**, 106404 (2014).

- [8] Subedi, A., Peil, O.E and Georges, A. Low-energy description of the metal-insulator transition in the rare-earth nickelates. *Physical Review B* **91**, 075128 (2015).
- [9] Mizokawa, T., Khomskii, D.I and Sawatzky, G.A. Spin and charge ordering in self-doped mott insulators. *Physical Review B* **61**, 11263–11266 (2000).
- [10] Alves, E., Martins, H.P., Domenech, S. and Abbate, M. Band structure and cluster model calculations of LaNiO_3 compared to photoemission, O 1s X-ray absorption, and optical absorption spectra. *Physics Letters A* **383**, 2952–2956 (2019).
- [11] Prosandeev, S., Bellaiche, L. and Íñiguez, J. Ab initio study of the factors affecting the ground state of rare-earth nickelates. *Physical Review B* **85**, 214431 (2012).
- [12] Varignon, J., Grisolia, M.N., Íñiguez, J., Barthélémy, A. and Bibes, M. Complete phase diagram of rare-earth nickelates from first-principles. *npj Quantum Materials* **2**, 21 (2017).
- [13] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996).
- [14] Haverkort, M. *Quanty* for core level spectroscopy - excitons, resonances and band excitations in time and frequency domain. *J. Phys. Conf. Ser.* **712**, 012001 (2016).
- [15] Imada, M., Fujimori, A. and Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Reviews of Modern Physics* **70**, 1039 (1998).
- [16] Polla, D. L and Francis, L.F. Processing and characterization of piezoelectric materials and integration into microelectromechanical systems. *Annual Review of Materials science* **28**, 563–597 (1998).
- [17] Kingon, A.I., Streiffer, S.K., Basceri, C. and Summerfelt, S.R. High-permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories. *Mrs Bulletin* **21**, 46–52 (1996).
- [18] Nagaraj, B., Sawhney, T., Perusse, S., Aggarwal, S., Ramesh, R., Kaushik, V.S., Zafar, S., Jones, R.E., Lee, J.H., Balu, V. and others. (Ba, Sr) TiO_3 thin films with conducting perovskite electrodes for dynamic random access memory applications. *Applied physics letters* **74**, 3194–3196 (1999).

- [19] Obara, H., Yamamoto, A., Lee, C.H., Kobayashi, K., Matsumoto, A. and Funahashi, R. Thermoelectric properties of Y-doped polycrystalline SrTiO_3 . *Japanese journal of applied physics* **43**, L540 (2004).
- [20] Okuda, T. Nakanishi, K., Miyasaka, S. and Tokura, Y. Large thermoelectric response of metallic perovskites: $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0,1$). *Physical Review B* **63**, 113104 (2001).
- [21] Obayashi, H., Sakurai, Y. and Gejo, T. Perovskite-type oxides as ethanol sensors. *Journal of Solid State Chemistry* **17**, 299–303 (1976).
- [22] Martinelli, G., Carotta, M.C., Ferroni, M., Sadaoka, Y. and Traversa, E. Screen-printed perovskite-type thick films as gas sensors for environmental monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical* **55**, 99–110 (1999).
- [23] Cheng, Z. and Lin, J. Layered organic–inorganic hybrid perovskites: structure, optical properties, film preparation, patterning and templating engineering. *CrytEngComm* **12**, 2646–2662 (2010).
- [24] Feng, L.M., Jiang, L.Q., Zhu, M., Liu, H.B., Zhou, X. and Li, C.H. Formability of ABO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* **372**, 40–48 (2004).
- [25] Zhou, J.S and Goodenough, J.B. Universal octahedral-site distortion in orthorhombic perovskite oxides. *Physical review letters* **94**, 065501 (2005).
- [26] Woodward, P.M. Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations. *Acta Crystallographica Section B* **53**, 32–43 (1997).
- [27] Goldschmidt, V.M. Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften* **14**, 477–485 (1926).
- [28] Bethe, H. Termaufspaltung in kristallen. *Annalen der Physik* **395**, 133–208 (1929).
- [29] Van Vleck, J. H. Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group. *Physical Review* **41**, 208–215 (1932).
- [30] Jolly, W.L. *Modern inorganic chemistry* (McGraw-Hill College, 1984).
- [31] Sturge, M.D. The Jahn-Teller effect in solids. vol. 20, 91–211 (Elsevier, 1968).

- [32] Catalan, G. Progress in perovskite nickelate research. *Phase Transitions* **81**, 729–749 (2008).
- [33] Medarde, M.L. Structural, magnetic and electronic properties of perovskites (R = rare earth). *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 1679 (1997).
- [34] Garcia-Muñoz, J.L, Rodriguez-Carvajal, J., Lacorre, P.h and Torrance, J.B. Neutron-diffraction study of $R\text{NiO}_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm): Electronically induced structural changes across the metal-insulator transition. *Physical review B* **46**, 4414 (1992).
- [35] Barman, S.R., Chainani, A. and Sarma, D.D. Covalency-driven unusual metal-insulator transition in nickelates. *Physical Review B* **49**, 8475 (1994).
- [36] Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J., Casais, M.T., García-Muñoz, J.L., and Fernández-Díaz, M.T. Room-temperature monoclinic distortion due to charge disproportionation in $R\text{NiO}_3$ perovskites with small rare-earth cations (R = Ho, Y, Er, Tm, Yb, and Lu): A neutron diffraction study. *Physical Review B* **61**, 1756 (2000).
- [37] Medarde, M., Fernández-Díaz, M.T and Lacorre, P.h. Long-range charge order in the low-temperature insulating phase of PrNiO_3 . *Physical Review B* **78**, 212101 (2008).
- [38] Mazin, I.I., Khomskii, D.I., Lengsdorf, R., Alonso, J.A., Marshall, W.G., Ibberson, R.M., Podlesnyak, A., Martínez-Lope, M.J., and Abd-Elmeguid, M.M. Charge ordering as alternative to Jahn-Teller distortion. *Physical Review Letters* **98**, 176406 (2007).
- [39] Staub, U., Meijer, G.I., Fauth, F., Allenspach, R., Bednorz, J.G., Karpinski, J., Kazakov, S.M., Paolasini, L. and d’Acapito, F. Direct observation of charge order in an epitaxial NdNiO_3 film. *Physical Review Letters* **88**, 126402 (2002).
- [40] Green, R.J., Haverkort, M.W and Sawatzky, G.A. Bond disproportionation and dynamical charge fluctuations in the perovskite rare-earth nickelates. *Physical Review B* **94**, 195127 (2016).

- [41] García-Muñoz, J.L., Aranda, M.A.G., Alonso, J.A and Martínez-Lope, M.J. Structure and charge order in the antiferromagnetic band-insulating phase of NdNiO_3 . *Physical Review B* **79**, 134432 (2009).
- [42] Medarde, M., Dallera, C., Grioni, M., Delley, B., Vernay, F., Mesot, J., Sikora, M., Alonso, J.A and Martínez-Lope, M.J. Charge disproportionation in $R\text{NiO}_3$ perovskites (R = rare earth) from high-resolution x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B* **80**, 245105 (2009).
- [43] Park, H., Millis, A.J and Marianetti, Chris A. Site-selective Mott transition in rare-earth-element nickelates. *Physical Review Letters* **109**, 156402 (2012).
- [44] Hampel, A. and Ederer, C. Interplay between breathing mode distortion and magnetic order in rare-earth nickelates $R\text{NiO}_3$ within DFT+ U . *Physical Review B* **96**, 165130 (2017).
- [45] Kittel, C. and McEuen, P. and . *Introduction to solid state physics*, vol. 8 (2004).
- [46] Bloch, F. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices. *Z. Phys* (1928).
- [47] Peierls, R. Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen. *Annalen der Physik* **396**, 121–148 (1930).
- [48] Ashcroft, N.W and Mermin, N.D. *Física do estado sólido* (Cengage Learning, 2011).
- [49] de Boer, J.H and Verwey, E.W. Semi-conductors with partially and with completely filled $3d$ –lattice bands. *Proceedings of the Physical Society* **49**, 59 (1937).
- [50] Mott, N. The basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **62**, 416 (1949).
- [51] Zaanen, S. G., J. & Allen, J. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Physical Review Letters* **55**, 418 (1985).
- [52] Obradors, X., Paulius, L.M., Maple, M.B., Torrance, J.B., Nazzari, A.I., Fontcuberta, J. and Granados, X. Pressure dependence of the metal-insulator transition in the charge-transfer oxides $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Nd}_{0.7}\text{La}_{0.3}$). *Physical Review B* **47**, 12353 (1993).

- [53] Pearson, W.B. The metallic and nonmetallic states of matter edited by PP Edwards and CNR Rao. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* **43**, 303–304 (1987).
- [54] Marezio, M., Remeika, J.P and Dernier, P.D. The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **26**, 2008–2022 (1970).
- [55] Okimoto, Y., Katsufuji, T., Okada, Y., Arima, T. and Tokura, Y. Optical spectra in (La, Y) TiO_3 : variation of Mott-Hubbard gap features with change of electron correlation and band filling. *Physical Review B* **51**, 9581 (1995).
- [56] Kawanaka, I. F., H. & Nishihara, Y. Metal-insulator transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x)\text{NiO}_3$. *Physica B: Condensed Matter* **194**, 447–448 (1994).
- [57] Rajeev, K.P., Shivashankar, G.V., Raychaudhuri, A.K. Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide (LaNiO_3). *Solid State Communications* **79**, 591–595 (1991).
- [58] Sreedhar, K., Honig, J.M., Darwin, M., McElfresh, M., Shand, P.M., Xu, J., Crooker, B.C. and Spalek, J. Electronic properties of the metallic perovskite LaNiO_3 : Correlated behavior of 3d electrons. *Physical Review B* **46**, 6382 (1992).
- [59] Guo, H., Li, Z.W., Zhao, L., Hu, Z., Chang, C.F., Kuo, C.Y., Schmidt, W., Piovano, A., Pi, T.W., Sobolev, O. and others. Antiferromagnetic correlations in the metallic strongly correlated transition metal oxide LaNiO_3 . *Nature Communications* **9**, 43 (2018).
- [60] Subedi, A. Breathing distortions in the metallic, antiferromagnetic phase of LaNiO_3 . *SciPost Physics* **5**, 20 (2018).
- [61] Momma, K. and Izumi, F. *VESTA3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).
- [62] Yang, C.C., Chen, M.S., Hong, T.J., Wu, C.M., Wu, J.M. and Wu, T.B. Preparation of (100)-oriented metallic LaNiO_3 thin films on Si substrates by radio frequency

- magnetron sputtering for the growth of textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$. *Applied Physics Letters* **66**, 2643–2645 (1995).
- [63] Chen, M.S., Wu, T.B., Wu, J.M. Effect of textured LaNiO_3 electrode on the fatigue improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films. *Applied Physics Letters* **68**, 1430–1432 (1996).
- [64] Zhao, Z., Yang, X. and Wu, Y. Comparative study of nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO. *Applied Catalysis B: Environmental* **8**, 281–297 (1996).
- [65] Suntivich, J., Gasteiger, H.A., Yabuuchi, N. and Shao-Horn, Y. Electrocatalytic measurement methodology of oxide catalysts using a thin-film rotating disk electrode. *Journal of The Electrochemical Society* **157**, B1263–B1268 (2010).
- [66] Neburchilov, V., Wang, H., Martin, J.J and Qu, W. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources* **195**, 1271–1291 (2010).
- [67] Gibert, M., Zubko, P., Scherwitzl, R., Íñiguez, J. and Triscone, J.M. Exchange bias in LaNiO_3 – LaMnO_3 superlattices. *Nature Materials* **11**, 195 (2012).
- [68] Horiba, K., Eguchi, R., Taguchi, M., Chainani, A., Kikkawa, A., Senba, Y., Ohashi, H., Shin, S. Electronic structure of LaNiO_{3-x} : An in situ soft x-ray photoemission and absorption study. *Physical Review B* **76**, 155104 (2007).
- [69] Arima, T.h. and Tokura, Y. Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($R = \text{La}, \text{Y}$; $M = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$). *Journal of the Physical Society of Japan* **64**, 2488–2501 (1995).
- [70] Abbate, M. Zampieri, G., Prado, F., Caneiro, A., Gonzalez-Calbet, J.M. and Vallet-Regi, M. Electronic structure and metal-insulator transition in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$. *Physical Review B* **65**, 155101 (2002).
- [71] Berner, G., Sing, M., Pfaff, F., Benckiser, E., Wu, M., Christiani, G., Logvenov, G., Habermeier, H.U., Kobayashi, M., Strocov, V.N. and others. Dimensionality-tuned electronic structure of nickelate superlattices explored by soft-x-ray angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Physical Review B* **92**, 125130 (2015).

- [72] Yoo, H.K., Hyun, S.I., Moreschini, L., Kim, H.D., Chang, Y.J., Sohn, C.H., Sinn, S., Kim, Y.S., Bostwick, A., Rotenberg, E. and others. Latent instabilities in metallic LaNiO_3 films by strain control of Fermi-surface topology. *Scientific reports* **5**, 8746 (2015).
- [73] Yoo, H.K., Hyun, S.I., Chang, Y.J., Moreschini, L., Sohn, C.H., Kim, H.D., Bostwick, A., Rotenberg, E., Shim, J.H and Noh, T.W. Thickness-dependent electronic structure in ultrathin LaNiO_3 films under tensile strain. *Physical Review B* **93**, 035141 (2016).
- [74] Bruno, F.Y., Gibert, M., McKeown Walker, S., Peil, O.E., De La Torre, A., Ricco, S., Wang, Z., Catalano, S., Tamai, A., Bisti, F. and others. Electronic structure of buried LaNiO_3 layers in (111)-oriented $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ superlattices probed by soft x-ray ARPES. *APL Materials* **5**, 016101 (2017).
- [75] Hamada, N. Electronic band structure of LaNiO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **54**, 1157–1160 (1993).
- [76] Solovyev, I., Hamada, N. and Terakura, K. t_{2g} versus all $3d$ localization in LaMO_3 perovskites ($M = \text{Ti-Cu}$): First-principles study. *Physical Review B* **53**, 7158 (1996).
- [77] Mizokawa, T. and Fujimori, A. Electronic structure and orbital ordering in perovskite-type $3d$ transition-metal oxides studied by Hartree-Fock band-structure calculations. *Physical Review B* **54**, 5368 (1996).
- [78] Arima, T., Tokura, Y. and Torrance, J.B. Variation of optical gaps in perovskite-type $3d$ transition-metal oxides. *Physical Review B* **48**, 17006 (1993).
- [79] Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J., Casais, M.T., Iba-Muñoz, J.L., Fernández-Díaz, M.T. and Aranda, M.A.G. High-temperature structural evolution of $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Ho, Y, Er, Lu}$) perovskites: Charge disproportionation and electronic localization. *Physical Review B* **64**, 094102 (2001).
- [80] Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J., Casais, M.T., Aranda, M.A.G and Fernández-Díaz, M.T. Metal- insulator transitions, structural and microstructural evolution of $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y}$) perovskites: evidence for room-temperature

- charge disproportionation in monoclinic HoNiO_3 and YNiO_3 . *Journal of the American Chemical Society* **121**, 4754–4762 (1999).
- [81] Fernández-Díaz, M.T., Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J., Casais, M.T., García-Muñoz, J.L and Aranda, M.A.G. Charge disproportionation in RNiO_3 perovskites. *Physica B: Condensed Matter* **276**, 218–221 (2000).
- [82] García-Muñoz, J.L and Amboage, M., Hanfland, M., Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J., Mortimer, R. Pressure-induced melting of charge-order in the self-doped Mott insulator YNiO_3 . *Physical Review B* **69**, 094106 (2004).
- [83] Fernando, P., Piamonteze, C., Massa, N.E., Salva, H., Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J. and Casais, M.T. Possible common ground for the metal-insulator phase transition in the rare-earth nickelates RNiO_3 ($R = \text{Eu}, \text{Ho}, \text{Y}$). *Physical Review B* **66**, 153104 (2002).
- [84] Ramos, A.Y., Piamonteze, C., Tolentino, H.C.N., Souza-Neto, N.M., Bunau, O., Joly, Y., Grenier, S., Itié, J.P., Massa, N.E., Alonso, J.A and others. Stability of Ni sites across the pressure-induced insulator-to-metal transition in YNiO_3 . *Physical Review B* **85**, 045102 (2012).
- [85] Piamonteze, C., Tolentino, H.C.N., Ramos, A.Y., Massa, N.E., Alonso, J.A., Martínez-Lope, M.J. and Casais, M.T. Short-range charge order in RNiO_3 perovskites ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Y}$) probed by x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B* **71**, 012104 (2005).
- [86] Xu, X., Meng, X., Wang, C., Wu, F. and Chen, G.ang. Charge disproportionation in YNiO_3 perovskite: An ab initio calculation. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 1165–1167 (2004).
- [87] Quan, Y., Pardo, V. and Pickett, W.E. Formal Valence, 3d-Electron Occupation, and Charge-Order Transitions. *Physical Review Letters* **109**, 216401 (2012).
- [88] Yamamoto, S. and Fujiwara, T. Symmetry consideration and e_g bands in NdNiO_3 and YNiO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63**, 1347–1351 (2002).

- [89] Park, H., Millis, A.J and Marianetti, Chris A. Total energy calculations using DFT+ DMFT: Computing the pressure phase diagram of the rare earth nickelates. *Physical Review B* **89**, 245133 (2014).
- [90] Mercy, A., Bieder, J., Íñiguez, J. and Ghosez, P. Structurally triggered metal-insulator transition in rare-earth nickelates. *Nature communications* **8**, 1677 (2017).
- [91] Sánchez, R.D., Causa, M.T., Sereni, J., Vallet-Reg, M., Sayagués, M.J. and González-Calbet, J.M. Specific heat, magnetic susceptibility and electrical resistivity measurements on LaNiO_3 . *Journal of alloys and compounds* **191**, 287–289 (1993).
- [92] Cheng, J.G., Zhou, J.S., Goodenough, J.B., Alonso, J.A and Martinez-Lope, MJ. Pressure dependence of metal-insulator transition in perovskites $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$). *Physical Review B* **82**, 085107 (2010).
- [93] Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [94] Yano, J. and Yachandra, V.K. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis research* **102**, 241 (2009).
- [95] Domenech, S. *Cálculo das propriedades ópticas de óxidos de vanádio através de transições metal-isolante* (Tese de doutorado em Física - UFPR, 2019).
- [96] Ambrosch-Draxl, C. and Abt, R. The calculation of optical properties within WIEN97. *ICTP Lecture notes* (1998).
- [97] Ambrosch-Draxl, C. and Sofo, J.O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer Physics Communications* **175**, 1–14 (2006).
- [98] Fox, M. *Optical properties of solids. Oxford master series in condensed matter physics* (2001).
- [99] Koopmans, T. Ordering of wave functions and eigenenergies to the individual electrons of an atom. *Physica* (1933).

-
- [100] Mariani, C. and Stefani, G. *Photoemission spectroscopy: fundamental aspects* (Springer, 2015).
- [101] Haverkort, M.W. *Spin and orbital degrees of freedom in transition metal oxides and oxide thin films studied by soft x-ray absorption spectroscopy* (2005).
- [102] Dong, C.Li., Guo, J., Chen, Y.Y and Chang, C.L. Soft-x-ray spectroscopy probes nanomaterial-based devices. *Spie Newsroom* (2007).
- [103] Hohenberg, P. and Kohn, W. Inhomogeneous electron gás. *Physical Review* **136**, B864 (1964).
- [104] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik* **389**, 457–484 (1927).
- [105] Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods* (Cambridge University Press, 2006).
- [106] Perdew, J.P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91* **17**, 11–20 (1991).
- [107] Perdew, J.P., Burke, K. and Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **78**, 1396–1396 (1997).
- [108] Armiento, R. and Mattsson, A.E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Physical Review B* **72**, 085108 (2005).
- [109] Mattsson, A.E and Armiento, R. Implementing and testing the AM05 spin density functional. *Physical Review B* **79**, 155101 (2009).
- [110] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X. and Burke, K., et al. *Physical Review Letters* **100**, 136406 (2008).
- [111] Kuneš, J., Anisimov, V.I., Skornyakov, S.L., Lukoyanov, A.V. and Vollhardt, D. NiO: correlated band structure of a charge-transfer insulator. *Physical Review Letters* **99** (2007).

- [112] Bechstedt, F., Fuchs, F. and Kresse, G. Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress. *physica status solidi (b)* **246** (2009).
- [113] Andersen, O.K. Linear methods in band theory. *Physical Review B* **12**, 3060 (1975).
- [114] Slater, J.C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review* **51**, 846 (1937).
- [115] Schwarz, K., Blaha, P., and Madsen, G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the wien2k package for material sciences. *Computer Physics Communications* **147**, 71–76 (2002).
- [116] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D. and Luitz, J. *WIEN2k*: An augmented plane wave+local orbitals program for calculating crystal properties. *The Journal of Chemical Physics* **152**, 074101 (2020).
- [117] Sholl, D.S. *JAS, Density Functional Theory: A Practical Introduction. 2009* (Wiley).
- [118] Van Elp, J., Eskes, H., Kuiper, P. and Sawatzky, G.A. Electronic structure of Li-doped NiO. *Physical Review B* **45**, 1612 (1992).
- [119] Fujimori, A., Minami, F. and Sugano, S. Multielectron satellites and spin polarization in photoemission from Ni compounds. *Physical Review B* **29**, 5225 (1984).
- [120] Guedes, E. *X-ray spectroscopy and electronic structure of the $SrTi_{1-x}Ru_xO_3$ series and $Sr_2Ru_{1-x}Ir_xO_6$ ($x = 0, 0.25$)* (Tese de doutorado em Física - UFPR, 2017).
- [121] Bisogni, V., Catalano, S., Green, R.J., Gibert, M., Scherwitzl, R., Huang, Y., Strocov, V.N., Zubko, P., Balandeh, S., Triscone, J.M. and others. Ground-state oxygen holes and the metal–insulator transition in the negative charge-transfer rare-earth nickelates. *Nature Communications* **7**, 1–8 (2016).
- [122] Abbate, M., Potze, R., Sawatzky, G.A and Fujimori, A. Band-structure and cluster-model calculations of $LaCoO_3$ in the low-spin phase. *Physical Review B* **49**, 7210 (1994).
- [123] Goodenough, J.B and Raccah, P.M. Complex *vs* band formation in perovskite oxides. *Journal of Applied Physics* **36**, 1031–1032 (1965).

-
- [124] Misra, D. and Kundu, T.K. Effect of strain on the optical properties of LaNiO_3 : A first-principle study. *Computational Materials Science* **112** (2016).

PRODUÇÕES

- 1) E. Alves, H.P. Martins, S. Domenech and M. Abbate *Band structure and cluster model calculations of LaNiO_3 compared to photoemission, $O\ 1s$ X-ray absorption, and optical absorption spectra*. II Workshop do Programa de Pós-Graduação em Física. Pós-Graduação em Física UFPR, Curitiba. 27 e 28 de junho de 2019
- 2) E. Alves, H.P. Martins, S. Domenech and M. Abbate *Band structure and cluster model calculations of LaNiO_3 compared to photoemission, $O\ 1s$ X-ray absorption, and optical absorption spectra*, **Physics Letters A**, 383(24), 2952-2956, (2019)
- 3) E. Alves, S. Domenech and M. Abbate. *Band gap, magnetic ordering and optical conductivity of YNiO_3* , 2020 (artigo em redação)
- 4) E. Alves, S. Domenech and M. Abbate. *Study of the phase transition of insulator metal in the serie $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) using the calculation of the band structure*, 2020 (artigo em redação)



Contents lists available at ScienceDirect

Physics Letters A

www.elsevier.com/locate/pla



Band structure and cluster model calculations of LaNiO_3 compared to photoemission, O 1s X-ray absorption, and optical absorption spectra

E. Alves*, H.P. Martins, S. Domenech, M. Abbate

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, 81531-980 Curitiba, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 March 2019
 Received in revised form 24 May 2019
 Accepted 10 June 2019
 Available online 14 June 2019
 Communicated by L. Ghivelder

Keywords:

LaNiO_3
 Band structure
 Cluster model
 Photoemission
 X-ray absorption
 Optical absorption

ABSTRACT

We studied the electronic structure of LaNiO_3 using band structure and cluster model calculations. This compound is a paramagnetic metal with a $R\bar{3}c$ rhombohedral structure. The band structure was calculated using the generalized gradient approximation (GGA). The cluster model was solved using the configuration interactions (CI) many-body method. We present results for the density of states (DOS), the spectral weight, and the dielectric function ϵ_2 . The calculations are compared to previous photoemission (PES), O 1s X-ray absorption (XAS), as well as optical absorption spectra. Both band structure and cluster model results are in good agreement with the experimental data. We point out that this concordance is very rare and far from trivial; we argue that this may be due to the unusual characteristics of the ground state of LaNiO_3 .

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The nickelates of the general form LnNiO_3 (where Ln is a lanthanide) exhibit a complex coupling of the electronic, magnetic and structural degrees of freedom. These materials present very interesting physical properties, including: metal-insulator transitions, magnetic phase transitions, structural transitions, as well as charge disproportionation [1]. The relatively simple LaNiO_3 compound, in particular, is important as a base to understand the properties of the general LnNiO_3 oxides.

The LaNiO_3 oxide is a paramagnetic metal at room temperature. The physical properties (like the electrical conductivity, the magnetic susceptibility and the specific heat) are influenced by electron-electron interactions [2,3]. The crystal structure is rhombohedral and the space group is $R\bar{3}c$; [4] the schematic representation of the crystalline structure is depicted in Fig. 1. Unlike many other nickelates, LaNiO_3 does not present a metal-insulator transition, and remains metallic down to 1.5 K [5,6].

A recent study on a LaNiO_3 single crystal shows an antiferromagnetic transition around 157 K, the magnetic nature of the transition was confirmed by inelastic neutron scattering [7]. Later on, a band structure calculation showed an antiferromagnetic ground state, as well as octahedral breathing distorted phases with simi-

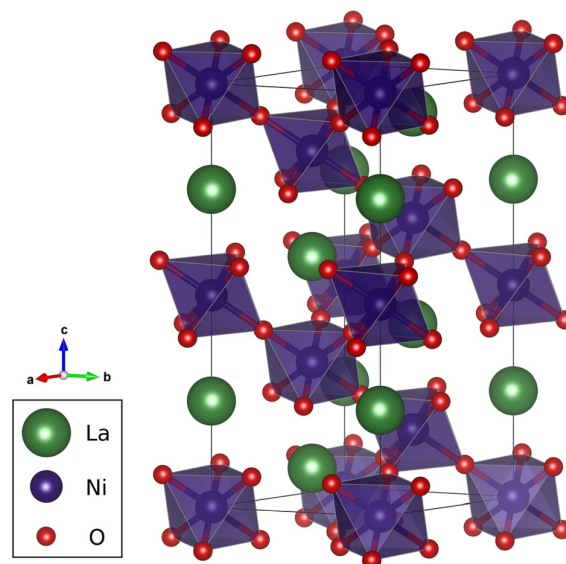


Fig. 1. Schematic representation of the crystalline structure of LaNiO_3 .

* Corresponding author.

E-mail address: edjan@fisica.ufpr.br (E. Alves).

lar energies [8]. The emphasis of the present work, however, will be mostly on the paramagnetic phase.

The LaNiO_3 compound presents a wide range of applications: as an electrode in ferroelectric thin films [9,10], as a catalyst in the direct decomposition of NO [11], as well as in the oxygen reduction reaction (ORR) [12], as a cathode in zinc-air fuel cells (ZAFCS) [13], in exchange bias LaNiO_3 - LaMnO_3 superlattices [14], etc. In order to understand the origin of the above properties and applications, it is necessary to elucidate the electronic structure of this compound.

The electronic structure of LaNiO_3 was studied using several techniques: valence band photoemission (UPS) [15,16], soft X-ray photoemission [17], Auger spectroscopy (AES) [15], optical absorption [18], O 1s X-ray absorption (XAS) [17,19], angular resolved photoemission (ARPES) [20–23], as well as Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [15,19]. The electronic structure was calculated using diverse methods: LDA band structure calculations [15, 24], LDA+U band structure calculations [25], Hartree-Fock model calculations [26], as well as cluster model calculations [15,19].

The electronic structure of LaNiO_3 was studied using either band structure or a model Hamiltonian. These theoretical methods are complementary and focus on different aspects of the electronic structure: The band structure gives a good description of an extended system, whereas the cluster model provides a many body treatment of electron correlation. A combined study using both methods would be desirable to establish the similarities and eventual discrepancies.

Further, the comparison of these calculations with the experimental results is also incomplete: the PES spectrum was compared to the calculated band structure by Horiba et al. [17], the O 1s XAS spectrum was compared to cluster model results by Abbate et al. [19], and the optical absorption spectrum was analyzed qualitatively by Arima et al. [18]. Please note that these experimental techniques are also complementary: The PES spectrum tests the occupied states in the valence band, the O 1s XAS spectrum probes the unoccupied states in the conduction band, and the optical absorption spectrum is related to transitions from the valence band to the conduction band.

We present here a combined band structure and cluster model calculation study of the LaNiO_3 compound. The calculated results are compared to the photoemission (PES), the O 1s X-ray absorption (XAS), and the optical absorption spectra. We show below that both methods provide consistent results and are in good agreement with the experimental results. This is surprising because this combined approach is not expected to work well in most cases due to their limitations; for instance, it is well known that DFT fails to explain the valence band spectra of the related NiO compound. We argue below that the concordance may be due to the peculiar characteristics of the electronic structure of LaNiO_3 .

2. Calculation details

2.1. Band structure calculation

The band structure calculation of the LaNiO_3 compound was calculated using the WIEN2k program [27]. The program is based on the full potential linearized augmented plane wave (LAPW) method [28]. The exchange and correlation contribution was computed using the generalized gradient approximation (GGA) using the PBEsol functional [29], which does not include the strong on-site interactions explicitly.

The crystal structure of the LaNiO_3 oxide is rhombohedral and the space group is $R\bar{3}c$; the lattice parameters used in the calculation were $a = b = 5.4573$ Å, $c = 13.1462$ Å [5]. The atomic positions of the inequivalent atoms in the cell, referred to the rhombohedral axes, are listed in Table 1.

The plane wave basis cut-off was set using a RK_{max} of 7.0, the irreducible part of the Brillouin zone was sampled using 500 k -points, and the criterion for energy convergence was set to

Table 1

Relative atomic positions of the different inequivalent atoms in the LaNiO_3 cell, referred to the rhombohedral axes.

Atom	Atomic positions		
	x	y	z
La	0.25	0.25	0.25
Ni	0.00	0.00	0.00
O	0.7044	0.7956	0.25

Table 2

Values of the main parameters used in the NiO_6 and LaO_{12} cluster model calculations of LaNiO_3 : the d - d Coulomb repulsion U , the p - d charge-transfer energy Δ , the p - d transfer integral T_{σ} , the crystal field splitting $10Dq$, and the p - p transfer integral T_{pp} (all values in eV).

Parameter	Value (eV)	
	NiO_6	LaO_{12}
U	6.5	1.0
Δ	1.0	8.5
T_{σ}	1.2	1.0
$10Dq$	0.8	−2.3
T_{pp}	1.8	1.8

10^{-6} eV. The density of states (DOS) was computed using an improved tetrahedron integration method [30].

2.2. Cluster model calculation

The cluster model consists of a NiO_6 octahedra and considers mainly the Ni 3d and O 2p orbitals. The main parameters of the model are the Ni 3d–Ni 3d Coulomb repulsion U , the O 2p–Ni 3d charge-transfer energy Δ , and the O 2p–Ni 3d transfer integral T_{σ} [15,19]. The crystal field splitting $10Dq$ and the O 2p–O 2p transfer integral T_{pp} were also included. In particular, the octahedral crystal field splits the Ni 3d levels into the Ni t_{2g} and Ni e_g sub-levels. The same procedure was repeated for the LaO_{12} cluster and the corresponding La 5d and O 2p orbitals. The values of the main cluster model parameters for LaNiO_3 are listed in Table 2; these values were obtained from our previous work on LaNiO_3 [19].

The cluster model is solved using the configuration interaction method, and the ground state is expanded in all possible charge-transfer configurations: $3d^7$, $3d^8\bar{L}$, $3d^9\bar{L}^2$, and $3d^{10}\bar{L}^3$, where \bar{L} denotes a hole in the ligand O 2p band [15,19].

The Hamiltonian was diagonalized and the spectral weight was calculated using the Quany package [31]. The PES spectrum was compared to the electron removal spectral weight, the O 1s XAS spectrum was compared to the O 2p electron addition spectral weight, and the dielectric function ϵ_2 was compared to the current-current correlation function. Finally, the resulting spectral weight was broadened with a Voigt profile, in order to simulate for lifetime broadening and band dispersion effects.

3. Results and discussion

3.1. Band structure vs. cluster model

Fig. 2 compares the band structure and the cluster model calculation results of LaNiO_3 . The upper panel presents the density of states (DOS) from the band structure results, whereas the lower panel shows the calculated spectral weight from the cluster model. The dashed line at zero energy corresponds to the Fermi level, which separates the occupied and unoccupied electronic states. The band structure calculation is in agreement with previous results [15,24,25], whereas the cluster model calculation is similar to previous cluster model [15,19] and Hartree-Fock studies [26].

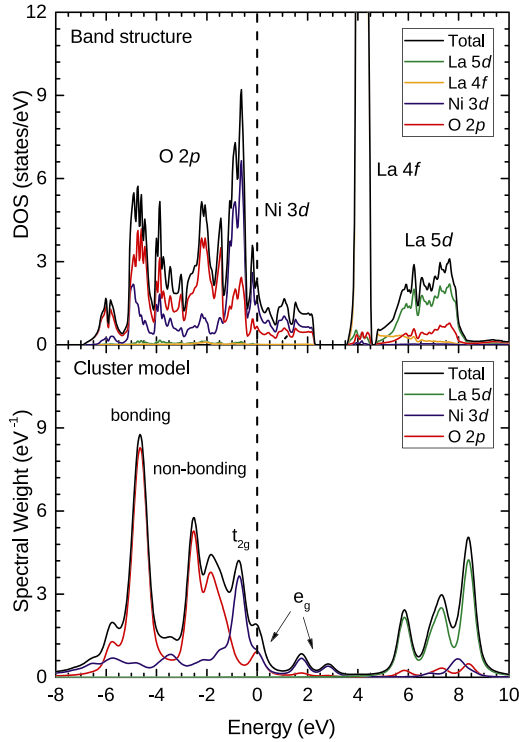


Fig. 2. Comparison of the calculated density of states DOS (upper panel) and the spectral weight (lower panel) of LaNiO_3 separated into the main atomic contributions.

The density of states (DOS) of LaNiO_3 corresponds to a paramagnetic (because there is no exchange splitting between the majority and minority spins) and metallic solution (because the density of states is continuous across the Fermi level). On the other hand, the spectral weight corresponds to a highly covalent $t_{2g}^6 e_g^2$ (2E) low-spin ground state. The relative weight of the different configurations in the ground state are: 27% $3d^7$, 69% $3d^8 \bar{L}$, 4% $3d^9 \bar{L}^2$, and 0% $3d^{10} \bar{L}^3$ (where \bar{L} denotes a hole in the ligand O $2p$ band). The larger contribution of the charge-transfer $3d^8 \bar{L}$ state, compared to the pure ionic $3d^7$ state, indicates that p - p charge fluctuations are important, and that the LaNiO_3 compound is in the so called negative charge-transfer regime [32,33].

The DOS results of LaNiO_3 are separated into the main atomic contributions: La $5d$ (La $4f$), Ni $3d$, and O $2p$. The O $2p$ states appear mostly in the valence band, from -7.0 to 0.0 eV; the Ni $3d$ bands cross the Fermi level, from -2.0 to $+2.0$ eV; and the La $5d$ (La $4f$) states show up in the conduction band, from $+5.0$ to $+8.0$ eV (from $+3.5$ to $+4.5$ eV). The Ni $3d$ -O $2p$ bands are strongly hybridized from -7.0 to $+2.0$ eV, whereas the La $5d$ (La $4f$) states are mostly empty and present an ionic character.

The spectral weight of LaNiO_3 is also separated into the main atomic contributions: La $5d$, Ni $3d$, and O $2p$ (the La $4f$ contribution was not considered for simplicity). The O $2p$ bonding part, from -6.0 to -4.0 eV, is related to the O $2p$ -Ni $3d$ hybridization, whereas the O $2p$ non-bonding part, from -3.0 to -1.0 eV, corresponds to direct O $2p$ -O $2p$ interactions. The Ni $3d$ bands across the Fermi level, from -1.0 to $+3.0$ eV, are split by the octahedral crystal field into the t_{2g} and e_g sub-bands. Finally, the La $5d$ bands are mostly empty and appear from $+5.0$ to $+9.0$ eV.

The density of states from the band structure and the spectral weight from the cluster model of LaNiO_3 are consistent, and the energy position and relative intensity of the different La $5d$, Ni $3d$ and O $2p$ contributions are similar. The same correspondence was

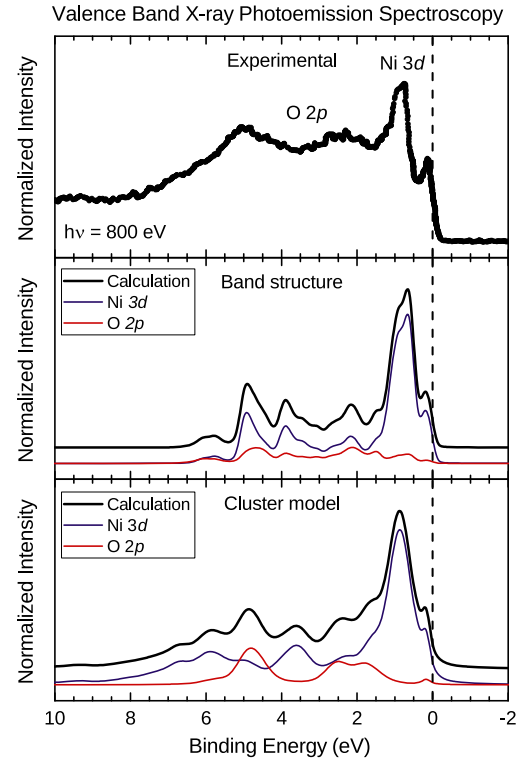


Fig. 3. Experimental valence band X-ray photoemission spectrum of LaNiO_3 (upper panel) compared to the band structure (middle panel) and the cluster model (lower panel) calculations. The experimental spectrum was extracted from Horiba et al. [17], and it was taken with a photon energy of $h\nu = 800$ eV. The band structure and cluster model calculations are separated into the Ni $3d$ and O $2p$ contributions.

observed in the band structure and cluster model calculations of LaCoO_3 [34], but it is not generally expected for transition metal oxides. The reason why these methods work reasonably well for LaCoO_3 and LaNiO_3 is not clear at the moment; but we note that these compounds are in a low-spin state, which restrict the multiplet splitting in the final state, and the ground state is dominated by p - p charge fluctuations, which are less correlated than the usual d - d charge fluctuations. Similar conclusions for LaCoO_3 and LaNiO_3 were already pointed out by Goodenough and Raccach [35], the main contribution here is to show that the calculations are in agreement with the experimental spectra.

3.2. Valence band photoemission

Fig. 3 presents the valence band X-ray photoemission spectrum (PES) of LaNiO_3 (upper panel); the experimental data was extracted from Horiba et al. [17], and was taken with a photon energy of $h\nu = 800$ eV. This experimental result was chosen because the sample was a thick film and the soft X-ray energy used ensures a bulk sensitive spectrum. PES spectrum corresponds to the removal of the occupied electronic states in the valence band. The structure from 7.0 to 3.5 eV is attributed to the O $2p$ bonding states; the bump from 3.5 to 1.5 eV is assigned to the O $2p$ non-bonding states; and the peaks from 1.5 to 0.0 eV correspond to the Ni $3d$ states.

The experimental PES spectrum (upper panel) is compared to the band structure (middle panel) and cluster model (lower panel) calculations. The calculated band structure and cluster model results are separated into the Ni $3d$ and O $2p$ contributions. In turn, these contributions were weighted by the corresponding photoemission cross sections for $h\nu = 800$ eV (please note that matrix

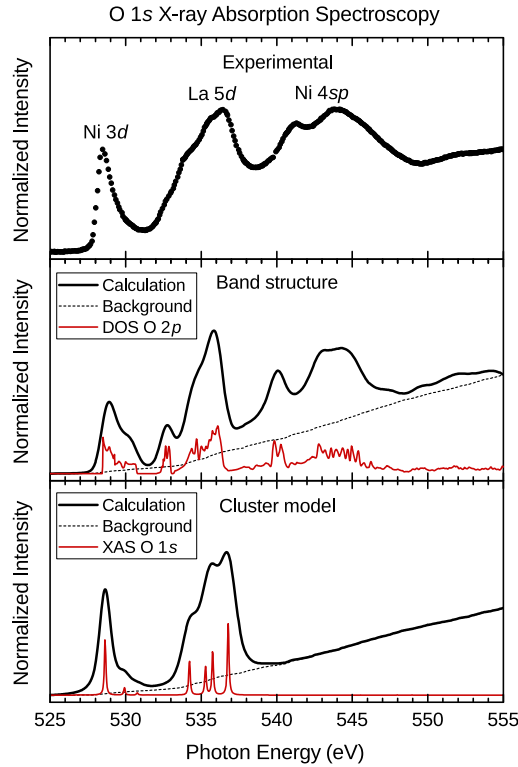


Fig. 4. Experimental O 1s X-ray absorption spectrum of LaNiO_3 (upper panel) compared to the band structure (middle panel) and cluster model calculations (lower panel). The experimental data was taken from Abbate et al. [19]. The calculated results were mounted on an integral background.

element effects, as well as the angular acceptance of the analyzer, might also play a role here). The calculated results are in good agreement with the experimental data and reproduce the energy position and relative intensity of the different features, including the splitting of the two peaks observed in the Ni 3d band region. Further, the band structure and cluster model results confirm the assignments of the structures in the experimental PES spectrum above. Finally, the interpretation of different features in the spectrum is in agreement with Horiba et al. [17].

3.3. O 1s X-ray absorption

Fig. 4 shows the O 1s X-ray absorption spectrum (XAS) of LaNiO_3 (upper panel); the experimental data was taken from Abbate et al. [19]. The O 1s XAS spectrum corresponds to transitions to unoccupied O 2p electronic states. In turn, this reflects, through the oxygen-metal hybridization, the different metal states in the conduction band. The feature from 528 to 531 eV is attributed to the Ni 3d bands, the structure from 532 to 538 eV is assigned to the La 5d bands, and the bumps from 539 to 550 eV corresponds to the Ni 4sp bands.

The experimental O 1s XAS spectrum (upper panel) is compared to the band structure (middle panel) and cluster model (lower panel) calculations. The Ni 4sp states were not included in the cluster model calculation because they appear at higher energies and do not affect much the relevant Ni 3d bands. The calculated results correspond to the unoccupied O 2p density of states and spectral weight, respectively, and were mounted on an integral background. The calculations are in good agreement with the experimental data, and reproduces the energy position and relative intensity of the different features. In addition, the calculated results support the interpretation of the features in the experi-

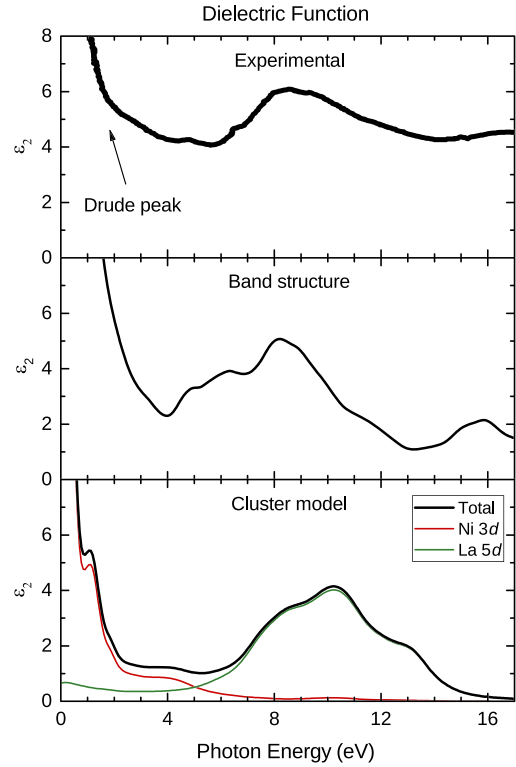


Fig. 5. Experimental imaginary part of the dielectric function ϵ_2 of LaNiO_3 (upper panel) compared to the band structure (middle panel) and cluster model (lower panel) calculations. The experimental data was adapted from Arima and Tokura [18]. The cluster model results are separated into transitions to Ni 3d and La 5d final states.

mental O 1s XAS spectrum above. Finally, the interpretation of the different structures in the spectrum is in agreement with Abbate et al. [19].

3.4. Optical absorption

Fig. 5 exhibits the imaginary part of the dielectric function ϵ_2 of LaNiO_3 (upper panel), the experimental data was adapted from Arima and Tokura [18]. The ϵ_2 is related to the optical absorption transitions from the valence band to the conduction band. The tail from 0.0 to 2.0 eV is attributed to Ni 3d–Ni 3d intraband transitions, the region from 2.0 to 6.0 eV is assigned to O 2p–Ni 3d interband transitions, the bump from 6.0 to 14.0 eV corresponds to O 2p–La 5d interband transitions, and the bump from 14.0 to 17.0 eV is due to O 2p–Ni 4sp interband transitions, which are not considered in the cluster model calculation. The Ni 3d–Ni 3d intraband transitions correspond to the so called Drude peak, and are a clear signature of the metallic character of LaNiO_3 .

The experimental ϵ_2 spectrum (upper panel) is compared to the band structure (middle panel) and cluster model (lower panel) calculations. The calculated results correspond to the optical transitions from the valence band to the conduction band. The cluster model result is separated into transitions to Ni 3d and La 5d final states. The calculations are in good agreement with the experimental result, and reproduce not only the metallic Drude signature, but also the O 2p–Ni 3d and O 2p–La 5d interband transitions. Moreover, the calculated results sustain the interpretation of the experimental ϵ_2 spectrum above. Finally, the interpretation of the different features in the spectrum is in agreement with Arima and Tokura [18].

4. Summary and conclusion

In summary, we studied the electronic structure of the LaNiO_3 compound using band structure and cluster model calculations. These methods are very useful and provide complementary information on the electronic structure of this oxide: the band structure results reflect the band dispersion and indicate that LaNiO_3 is a paramagnetic metal, whereas the cluster model calculation considers electron correlation and predicts a highly covalent low-spin ground state.

The calculated results were compared to previous photoemission (PES), O 1s X-ray absorption (XAS), and optical absorption spectra. We found that the calculated density of states and spectral weight are in good agreement with the experimental data. The PES spectrum corresponds to the occupied O 2p and Ni 3d states in the valence band, the O 1s XAS spectrum reflects the unoccupied Ni 3d and La 5d states in the conduction band, and the optical absorption exhibits the metallic Drude signature at low energies. Additional work would be desirable to study the angular dependence of the quasiparticles close to Fermi level.

Finally, the agreement of the band structure and the cluster model calculation with the experimental spectra is surprising. In principle, one would not anticipate such a correspondence due to the limitations of the theoretical methods. We note that the LaNiO_3 compound is in a low-spin state, which restrict the multiplet splitting in the final state, and the ground state is dominated by p - p charge fluctuations, which are less correlated than the usual d - d charge fluctuations. We argue that these characteristics of the ground state may be the origin of the unexpected concordance in this compound. Additional work using an extended cluster calculation could be used to study structural distortions and magnetic ordering.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Brazilian funding agencies Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES; Finance Code 001).

References

- [1] J. Varignon, M.N. Grisolia, J. Íñiguez, A. Barthélémy, M. Bibes, Complete phase diagram of rare-earth nickelates from first-principles, *npj Quantum Mater.* 2 (2017) 21.
- [2] K.P. Rajeev, G.V. Shivashankar, A.K. Raychaudhuri, Low-temperature electronic properties of a normal conducting perovskite oxide LaNiO_3 , *Solid State Commun.* 79 (1991) 591–595.
- [3] K. Sreedhar, J.M. Honig, M. Darwin, M. McElfresh, P.M. Shand, J. Xu, B.C. Crooker, J. Spalek, Electronic properties of the metallic perovskite LaNiO_3 : correlated behavior of 3d electrons, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6382–6386.
- [4] G. Catalan, Progress in perovskite nickelate research, *Phase Transit.* 81 (2008) 729–749.
- [5] J.L. García-Muñoz, J. Rodríguez-Carvajal, P. Lacorre, J.B. Torrance, Neutron-diffraction study of RNiO_3 ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm}$): electronically induced structural changes across the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 4414–4425.
- [6] M.L. Medarde, Structural, magnetic and electronic properties of perovskites ($R = \text{rare earth}$), *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 1679–1707.
- [7] H. Guo, Z. Li, L. Zhao, Z. Hu, C. Chang, C.-Y. Kuo, W. Schmidt, A. Piovano, T. Pi, O. Sobolev, et al., Antiferromagnetic correlations in the metallic strongly correlated transition metal oxide LaNiO_3 , *Nat. Commun.* 9 (2018) 43.
- [8] A. Subedi, Breathing distortions in the metallic, antiferromagnetic phase of LaNiO_3 , *SciPost Phys.* 5 (2018) 20.
- [9] C.-C. Yang, M.-S. Chen, T.-J. Hong, C.-M. Wu, J.-M. Wu, T.-B. Wu, Preparation of (100)-oriented metallic LaNiO_3 thin films on Si substrates by radio frequency magnetron sputtering for the growth of textured $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 2643–2645.
- [10] M.-S. Chen, T.-B. Wu, J.-M. Wu, Effect of textured LaNiO_3 electrode on the fatigue improvement of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1430–1432.
- [11] Z. Zhao, X. Yang, Y. Wu, Comparative study of nickel-based perovskite-like mixed oxide catalysts for direct decomposition of NO, *Appl. Catal. B* 8 (1996) 281–297.
- [12] J. Suntivich, H.A. Gasteiger, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, Electrocatalytic measurement methodology of oxide catalysts using a thin-film rotating disk electrode, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010), B1263.
- [13] V. Neburchilov, H. Wang, J.J. Martin, W. Qu, A review on air cathodes for zinc-air fuel cells, *J. Power Sources* 195 (2010) 1271–1291.
- [14] M. Gibert, P. Zubko, R. Scherwitzl, J. Íñiguez, J.-M. Triscone, Exchange bias in $\text{LaNiO}_3 - \text{LaMnO}_3$ superlattices, *Nat. Mater.* 11 (2012) 195–198.
- [15] S.R. Barman, A. Chainani, D.D. Sarma, Covalency-driven unusual metal-insulator transition in nickelates, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 8475–8478.
- [16] M. Medarde, D. Purdie, M. Gironi, M. Hengsberger, Y. Baer, P. Lacorre, A photoemission spectroscopy study of PrNiO_3 through the metal-insulator transition, *Europhys. Lett.* 37 (1997) 483.
- [17] K. Horiba, R. Eguchi, M. Taguchi, A. Chainani, A. Kikkawa, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, Electronic structure of LaNiO_{3-x} : an in situ soft x-ray photoemission and absorption study, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 155104.
- [18] T.-h. Arima, Y. Tokura, Optical study of electronic structure in perovskite-type RMO_3 ($R = \text{La, Y, M} = \text{Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$), *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 2488–2501.
- [19] M. Abbate, G. Zampieri, F. Prado, A. Caneiro, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regi, Electronic structure and metal-insulator transition in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 155101.
- [20] G. Berner, M. Sing, F. Pfaff, E. Benckiser, M. Wu, G. Christiani, G. Logvenov, H.-U. Habermeyer, M. Kobayashi, V. Strocov, et al., Dimensionality-tuned electronic structure of nickelate superlattices explored by soft-x-ray angle-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* 92 (2015) 125130.
- [21] H.K. Yoo, S.I. Hyun, L. Moreschini, H.-D. Kim, Y.J. Chang, C.H. Sohn, S. Sinn, Y.S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, et al., Latent instabilities in metallic LaNiO_3 films by strain control of Fermi-surface topology, *Sci. Rep.* 5 (2015) 8746.
- [22] H.K. Yoo, S.I. Hyun, Y.J. Chang, L. Moreschini, C.H. Sohn, H.-D. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, J.H. Shim, T.W. Noh, Thickness-dependent electronic structure in ultrathin LaNiO_3 films under tensile strain, *Phys. Rev. B* 93 (2016) 035141.
- [23] F.Y. Bruno, M. Gibert, S. McKeown Walker, O. Peil, A. De La Torre, S. Ricco, Z. Wang, S. Catalano, A. Tamai, F. Bisti, et al., Electronic structure of buried LaNiO_3 layers in (111)-oriented $\text{LaNiO}_3/\text{LaMnO}_3$ superlattices probed by soft x-ray ARPES, *APL Mater.* 5 (2017) 016101.
- [24] N. Hamada, Electronic band structure of LaNiO_3 , *J. Phys. Chem. Solids* 54 (1993) 1157–1160.
- [25] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura, t_{2g} versus all 3d localization in LaMO_3 perovskites ($M = \text{Ti-Cu}$): first-principles study, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 7158–7170.
- [26] T. Mizokawa, A. Fujimori, Electronic structure and orbital ordering in perovskite-type 3d transition-metal oxides studied by Hartree-Fock band-structure calculations, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 5368–5380.
- [27] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2018.
- [28] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953–17979.
- [29] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [30] P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 16223–16233.
- [31] M.W. Haverkort, *Quanty* for core level spectroscopy - excitons, resonances and band excitations in time and frequency domain, *J. Phys. Conf. Ser.* 712 (2016) 012001.
- [32] T. Mizokawa, H. Namatame, A. Fujimori, K. Akeyama, H. Kondoh, H. Kuroda, N. Kosugi, Origin of the band gap in the negative charge-transfer-energy compound NaCuO_2 , *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 1638–1641.
- [33] V. Bisogni, S. Catalano, R.J. Green, M. Gibert, R. Scherwitzl, Y. Huang, V.N. Strocov, P. Zubko, S. Balandeh, J.-M. Triscone, et al., Ground-state oxygen holes and the metal-insulator transition in the negative charge-transfer rare-earth nickelates, *Nat. Commun.* 7 (2016) 13017.
- [34] M. Abbate, R. Potze, G.A. Sawatzky, A. Fujimori, Band-structure and cluster-model calculations of LaCoO_3 in the low-spin phase, *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7210–7218.
- [35] J. Goodenough, P. Raccah, Complex vs band formation in perovskite oxides, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 1031–1032.